

Związki manganu, niklu i żelaza

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Compounds of manganese, nickel and iron

Determination in workplace air¹

dr JOANNA KOWALSKA

<https://orcid.org/0000-0002-1431-3089>

e-mail: jokow@ciop.pl

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

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

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS –

Streszczenie

Celem prac badawczych było opracowanie i walidacja metody oznaczania frakcji wdychalnej i respirabilnej związków manganu, niklu i żelaza w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na pobraniu z powietrza na umieszczone w odpowiednim próbniku filtry z estrów celulozy frakcji wdychalnej i respirabilnej badanych związków. Filtry mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym(V) i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Zastosowanie różnej krotności rozcieńczenia roztworu próbki po mineralizacji umożliwia wykorzystanie wyznaczonych zakresów krzywych wzorcowych przy oznaczaniu substancji jako mangan, nikiel i żelazo. Dodatek soli lantanu (buforu korygującego) zapobiega występowaniu interferencji chemicznych, użycie lampy deuterowej eliminuje interferencje tła. Opracowana metoda umożliwia oznaczanie wybranych substancji w powietrzu środowiska pracy w zakresach stężeń odpowiadających zakresowi $0,1 \div 2$ obecnie obowiązujących wartości NDS i umożliwia również oznaczanie niklu i jego związków we frakcji wdychalnej dla obecnie proponowanej, nowej wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia. Opracowana metoda została poddana walidacji zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482 i uzyskano dobre wyniki walidacyjne. Metoda może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na związki niklu, manganu i żelaza w powietrzu na stanowiskach pracy. Opracowana metoda oznaczania związków manganu, niklu i żelaza 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: związki manganu, niklu i żelaza, metoda analityczna, absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu, powietrze na stanowiskach pracy, substancje rakotwórcze, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (projekt nr IL.PB.01 pt.: „Nowoczesne metody jednoczesnego oznaczania substancji chemicznych do oceny narażenia pracowników w wybranych procesach technologicznych”). Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

This paper has been based on the results of a research task carried out within the scope of the fifth stage of the National Programme “Improvement of safety and working conditions” within the scope of research and development – by the National Centre for Research and Development (project No. II.PB.01 entitled: “Modern methods of simultaneous determination of chemical substances for the assessment of workers’ exposure in selected technological processes”). The Central Institute for Labour Protection – National Research Institute is the Programme’s main co-ordinator.

Abstract

The aim of this study was to develop and validate a method for determining of inhalable and respirable fraction of compounds of manganese, nickel and iron in workplace air. The method is based on passing the tested air through a filter from the cellulose ester mixture placed in a specific sampler. The filter mineralizes in concentrated nitric acid (V) and makes a solution for analysis in diluted nitric acid (V). The use of different dilutions of the sample solution after mineralization makes it possible to use the ranges of standard curves for the determination of substances as manganese, nickel and iron. The addition of lanthanum salt (correction buffer) prevents the occurrence of chemical interference, the use of deuterium lamp eliminates background interference. The developed method enables the determination of selected substances in the air of the working environment in the concentration ranges corresponding to the range from 0.1 to 2 MACs values and also enables the determination of nickel and its compounds in the inhalable fraction for the currently proposed new value of the maximum permissible concentration. The developed method has been validated in accordance with the requirements of Standard No. PN-EN 482 and good validation results were obtained. The method can be used for assessing occupational exposure to compounds of manganese, nickel and iron and associated risk to workers' health. The developed method of determining compounds of manganese, nickel and iron has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: compounds of manganese, nickel and iron, determination method, Flame Atomic Absorption Spectrometry, workplace air, carcinogens, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE / INTRODUCTION

Metale i ich związki są powszechnie stosowane w zakładach przetwórstwa przemysłowego, np. podczas produkcji metalowych wyrobów gotowych, w procesach obróbki powierzchniowej metali, przy galwanicznym osadzaniu metali, wytwarzaniu powłok konwersyjnych i usuwaniu tych powłok przy spawaniu, a także podczas procesów odzysku metali (Gromiec, Matczak 2008). Najczęściej spotykanymi metalami w powietrzu na stanowiskach pracy są: ołów, kadm, chrom, kobalt, żelazo, cynk, cyna, miedź i nikiel (Marcias i in. 2019; Matczak, Gromiec 2003; Matusiak, Wyciślik 2015; Riccelli i in. 2020). Podczas procesów obróbki metali może dochodzić do emisji tych substancji (bądź ich związków) do powietrza. Spośród różnych procesów obróbki metali skupiono się na procesach spawalniczych jako źródle emisji metali i ich związków do powietrza. Skład chemiczny i stężenia gazów wydzielających się w procesie spawania zależą od stosowanego materiału podstawowego łączonych materiałów z obecnymi na nim powłokami ochronnymi oraz materiałów dodatkowych w postaci elektrod, drutów spawalniczych, topników czy gazów osłonowych (Matczak, Gromiec 2003; Riccelli i in. 2020; Schoonover i in. 2011;).

W zakładach produkcyjnych w ciągu zmiany roboczej pracownicy są narażeni jednocześnie na

Metals and their compounds are widely used in industrial plants, e.g. during the manufacture of metallic finished products, in metal surface treatment, in galenic metal deposition, in manufacturing conversion coatings and removal of these coatings during welding, as well as during metal recovery processes (Gromiec, Matczak 2008). The most common metals in the air at workplaces are: lead, cadmium, chromium, cobalt, iron, zinc, tin, copper and nickel (Marcias et al. 2019; Matczak, Gromiec 2003; Matusiak, Wyciślik 2015; Riccelli et al. 2020). During metalworking processes, these substances (or their compounds) may be emitted to air. Various metalworking processes have focused on welding processes as a source of emission of metals and their compounds into air. The chemical composition and concentrations of gases emitted during the welding process depend on the basic material used, on the combination of materials with protective coatings covering it and additional materials in the form of electrodes, welding wires, fluxes or shielding gases (Matczak, Gromiec 2003; Riccelli et al. 2020; Schoonover et al. 2011).

At production sites, during a working shift, workers are exposed simultaneously to various chemical agents, often more than one of which

różne czynniki chemiczne, z których często więcej niż jeden może stanowić zagrożenie dla zdrowia, co wiąże się z koniecznością okresowego przeprowadzania oceny narażenia pracownika.

Zalecane do oznaczania stężeń substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy metody przedstawione w polskich normach służą w większości do oznaczania pojedynczych substancji chemicznych. Podobnie jest w przypadku metali i ich związków (Surgiewicz 2012; 2013; PN-Z-04502:2019-10; PN-Z-04102-3:2013). Najczęściej zalecaną techniką analityczną jest metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej, która znalazła także zastosowanie w laboratoriach metalurgicznych, rolniczych, medycznych, biologicznych i geologicznych.

Spawacze są narażeni na szkodliwy aerozol, który zawiera kilka czynników rakotwórczych sklasyfikowanych przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC). Rakotwórczość dymów spawalniczych została oceniona przez IARC w 1989 r. i sklasyfikowana jako „prawdopodobnie rakotwórcza dla ludzi” (grupa 2B), (IARC 1990). Od tego czasu udowodniono działanie kancerogenne takich składników dymów spawalniczych, jak: nikiel, chrom(VI), beryl i kadm (IARC 2012; 2018). Promieniowanie UV w tomie 100D monografii IARC (El Ghissassi i in. 2009) zostało sklasyfikowane w grupie 1. Ponieważ zgromadzono znaczne nowe dowody z badań obserwacyjnych i eksperymentalnych, dymy spawalnicze i promieniowanie UV powstałe podczas spawania sklasyfikowano w 2017 r. jako „rakotwórcze dla ludzi” (grupa 1), (Guha i in. 2017; Honaryar i in. 2019; IARC 2018).

Podczas pobierania próbki powietrza na stanowisku pracy i przepuszczania powietrza przez próbnik zachodzi zjawisko zatrzymywania różnych substancji obecnych w badanej próbce, zwłaszcza w przypadku obecności w powietrzu substancji chemicznych o podobnym charakterze. Istnieje możliwość wykorzystania tego zjawiska do jednoczesnego oznaczania wybranych substancji chemicznych. Spośród substancji emitowanych do powietrza podczas prac spawalniczych do opracowania metody jednoczesnego oznaczania metali w próbkach powietrza wybrano mangan, nikiel i żelazo oraz ich związki.

W Polsce na stanowiskach pracy obowiązują normatywy higieniczne dla frakcji wdychalnej

may pose a health hazard, necessitating periodic assessment of the worker's exposure.

The methods specified in the Polish standards, advised to determine concentrations of chemical substances in air at workplaces, are mainly used to determine individual chemical substances. The same is in the case with metals and their compounds (Surgiewicz 2012; 2013; PN-Z-04502:2019-10; PN-Z-04102-3:2013). The most recommended analytical technique is the method of atomic absorption spectrometry, which is also used in metallurgical, medical, biological and geological laboratories.

Welders are exposed to a harmful aerosol which contains several carcinogens classified by the International Agency for Research on Cancer (IARC). Carcinogenicity of welding fumes was assessed by IARC in 1989 and classified as “possibly carcinogenic to humans” (group 2B), (IARC 1990). Since then, carcinogenic effects of such components of welding fumes, as nickel, chromium(VI), beryllium and cadmium have been proven (IARC 2012; 2018). UV radiation in IARC monograph Volume 100D (El Ghissassi et al. 2009) has been classified in group 1. Since significant new evidence from observational and experimental research has been accumulated, welding fumes and UV radiation generated during welding were classified as “carcinogenic to humans” in 2017 (group 1), (Guha et al. 2017; Honaryar et al. 2019; IARC 2018).

When taking air samples at the workplace and passing air through the sampler, various substances present in the tested sample are retained, especially if chemical substances of a similar nature are present in the air. It is possible to use this phenomenon for simultaneous determination of selected chemical substances. From among the substances emitted into air during welding work, manganese, nickel and iron and their compounds were selected in order to develop the method for simultaneous determination of metals in air samples.

In Poland, the following hygienic standards are observed at workplaces: for the inhalable fraction and the respirable fraction of aerosol containing manganese and its compounds amounting to 0.02 and 0.005 mg/m³, respectively, and for aerosol containing iron oxide amounting to 5 and 2.5 mg/m³, respectively. For nickel and its compounds, the maximum exposure level is

i frakcji respirabilnej aerozolu zawierającego mangan i jego związki wynoszące odpowiednio 0,02 i 0,005 mg/m³, a dla aerozolu zawierającego tlenki żelaza wynoszące odpowiednio 5 i 2,5 mg/m³. Dla niklu i jego związków wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia wynosi 0,25 mg/m³ (DzU 2018; 2020). W 2020 r. we wniosku przedstawiającym projekt zmiany dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/37/WE przedstawiono wiążące wartości dopuszczalne na poziomie UE dla związków niklu: 0,01 mg/m³ w odniesieniu do frakcji respirabilnej i 0,05 mg/m³ w odniesieniu do frakcji wdychalnej (Commission Staff Working Document 2020). Przedstawione wartości dopuszczalne będą miały zastosowanie od dnia 18 stycznia 2025 r. Do tego czasu zaproponowano środek przejściowy – wartość dopuszczalną dla frakcji wdychalnej związków niklu wynoszącą 0,1 mg/m³.

Wejście w życie dyrektywy będzie związane z koniecznością nowelizacji przez właściwe ministerstwo rozporządzenia w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

Na podstawie dostępnych danych literaturowych przeprowadzono badania doświadczalne w celu dobrania warunków pobierania próbek powietrza i parametrów oznaczania, które umożliwią oznaczenie związków manganu, niklu i żelaza w zakresie 1/10 ÷ 2 wartości NDS. W celu potwierdzenia przydatności metody do zamierzonego zastosowania przeprowadzono jej pełną walidację.

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

0.25 mg/m³ (Journal of Laws 2018; 2020). In 2020, an application presenting the draft amendment of Directive 2004/37/EC of the European Parliament and of the Council, provided binding exposure limit values at EU level for nickel compounds: 0.01 mg/m³ as referred to the respirable fraction, and 0.05 mg/m³ as referred to the inhalable fraction (Commission Staff Working Document 2020). The presented exposure limit values will apply as of 18 January 2025. By that time, a transient measure was proposed – an exposure limit value for the inhalable fraction of nickel compounds of 0.1 mg/m³.

The entry into force of the Directive will be related to the need for amendment by the competent ministry of the Regulation on the maximum exposure level and concentration measurements of agents harmful to health in the working environment.

On the basis of available literature data, experimental studies were conducted in order to select air sampling conditions and test parameters that will allow determination of manganese, nickel and iron compounds within the range of 1/10 ÷ 2 of the NDS values. Full validation was performed to confirm the suitability of the method for the intended use.

This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA / EXPERIMENTAL SECTION

Aparatura i sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej SOLAAR M (Thermo Electron Corporation, USA) wyposażony w lampy katodowe węgłowe do oznaczania żelaza, manganu i niklu.

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

Instruments and equipment

The tests used atomic absorption spectrometer SOLAAR M (Thermo Electron Corporation, USA) fitted with cathode lamps for determination of iron, manganese and nickel.

Demineralised water with a resistance of 18.2 MΩ (at 25 °C) was obtained from the Milli-Q system (Millipore, USA) used for all analyses.

Aspirators which allow to sample air with a 2 l/min constant volumetric flow rate, GilAir

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory umożliwiające pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min, typ GilAir Plus (Sensidyne, USA) oraz próbniki do pobierania frakcji wdychalnej i respirabilnej (Ekohigiena, Polska).

Badania sprawdzające sposób mineralizacji i przygotowania próbki przeprowadzono z użyciem filtrów membranowych z estrów celulozy o średnicy porów 0,8 μm (SKC, USA).

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych (Brand, Niemcy), (100 \div 1 000 μl , 500 \div 5 000 μl) oraz jednomiarowych pipet szklanych (ze szkła borowo-krzemowego, kl. A).

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

Stosowano także: przepływomierz przenośny (rotometr), płytę grzejną IKA C-MAG HP 10 z termoregulacją umożliwiającą utrzymanie temperatury około 140 °C (IKA, Polska) i wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

Odczynniki i roztwory

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

- do przygotowywania wszystkich roztworów stosowano wodę demineralizowaną otrzymywaną w dwustopniowym systemie oczyszczania, o oporze właściwym 18,2 M Ω (Millipore, USA),
- kwas azotowy(V) (HNO₃), stężony, 65-procentowy ($\rho = 1,39 \text{ g/ml}$), przeznaczony do analiz nieorganicznych Suprapur[®], do absorpcji atomowej (Merck, Niemcy),
- kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu 1 mol/l,
- kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu 0,1 mol/l,
- roztwór chlorku lantanu o stężeniu 10,0% (m/m) w przeliczeniu na lantan, przygotowany w następujący sposób: 26,8 g LaCl₃ · 7H₂O (Supelco, Niemcy) rozpuszczono w 73,2 ml roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/l,
- mangan, roztwór wzorcowy do absorpcji atomowej TraceCERT[®] o stężeniu

Plus type (Sensidin, USA), and samplers for collecting inhalable and respirable fractions (Ekohigiena, Polska) were used for air sampling.

Tests to verify the method of sample mineralisation and preparation were carried out using membrane filters from cellulose esters of 0.8 μm pore diameter (SKC, USA).

Automatic pipettes (Brand, Germany) (100 \div 1,000 μl , 500 \div 5,000 μl) and one-mark glass pipettes (made of borosilicate glass, class A) were used to prepare solutions.

The tests used only class A borosilicate glass or polyethylene vessels. Polyethylene vessels were used to store solutions.

The following were also used: portable flowmeter (rotameter), IKA C-MAG HP 10 hotplate with thermoregulation to maintain a temperature of about 140 °C (IKA, Poland) and Sartorius TE214S analytical balance (Sartorius Corporation, USA).

Reagents and solutions

The following solutions and reagents of at least analytical purity grade were used during the tests:

- all solutions were prepared using demineralised water obtained in a two-stage purification system, with a proper resistance of 18.2 M Ω (Millipore, USA);
- Suprapur[®] 65% nitric acid (V) (HNO₃), concentrated, 65% ($\rho = 1.39 \text{ g/ml}$), for inorganic analyses, for atomic absorption (Merck, Germany),
- nitric acid (V), solution at a concentration of $c = 1 \text{ mol/l}$,
- nitric acid (V), solution at a concentration of $c = 0.1 \text{ mol/l}$,
- lanthanum chloride solution at a concentration of 10.0% (m/m) calculated per lanthanum, prepared as follows: 26.8 g LaCl₃ · 7H₂O (Supelco, Germany) was dissolved in 73.2 ml of nitric acid (V) solution at a concentration of $c = 0.1 \text{ mol/l}$,
- manganese, standard solution for TraceCERT[®] atomic absorption at a concentration of 1 \pm 0.006 mg/ml (Sigma-Aldrich, Germany), solution in 2% HNO₃,
- nickel, standard solution for TraceCERT[®] atomic absorption at a concentration of

- 1±0,006 mg/ml (Sigma-Aldrich, Niemcy), roztwór w 2-procentowym HNO₃,
- nikiel, roztwór wzorcowy do absorpcji atomowej TraceCERT® o stężeniu 1±0,004 mg/ml (Sigma-Aldrich, Niemcy), roztwór w 2-procentowym HNO₃,
 - żelazo, roztwór wzorcowy do absorpcji atomowej TraceCERT® o stężeniu 1±0,004 mg/ml (Sigma-Aldrich, Niemcy), roztwór w 2-procentowym HNO₃,
 - roztwory wzorcowe pośrednie żelaza, manganu i niklu o stężeniu 50 µg/ml (do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzone 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego i uzupełniono do kreski roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l),
 - roztwory wzorcowe robocze mieszaniny metali w roztworze kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/l, sporządzone przez dodanie do kolb o objętości 25 ml odpowiedniej objętości roztworu wzorcowego pośredniego żelaza, manganu i niklu, 5 ml kwasu azotowego(V) (1 mol/l) i 2,5 ml roztworu chlorku lantanu (10%, *m/m*), (wg tab. 1.),
 - acetylen, sprężony,
 - powietrze, sprężone, filtrowane.
- 1±0.004 mg/ml (Sigma-Aldrich, Germany), solution in 2% HNO₃,
- iron, standard solution for TraceCERT® atomic absorption at a concentration of 1±0.004 mg/ml (Sigma-Aldrich, Germany), solution in 2% HNO₃,
 - intermediate reference solutions of iron, manganese and nickel at a concentration of 50 µg/ml (5 ml of basic standard solution was measured into a 100 ml volumetric flask and filled up to the mark with 0.1 mol/l nitric acid solution).
 - working standard solutions of metal mixture in 0.1 mol/l nitric acid (V) solution prepared by adding 25 ml of the appropriate volume of the reference standard solution of iron, manganese and nickel, 5 ml of nitric acid (V) (1 mol/l) and 2.5 ml of the lanthanum chloride solution (10%, *m/m*), (according to Table 1).
 - acetylene, compressed,
 - air, compressed, filtered.

Tabela 1. Skład roztworów wzorcowych roboczych mieszaniny metali w roztworze kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/l
Table 1. Composition of working standard solutions of metal mixture in nitric acid (V) solution at a concentration of 0.1 mol/l

Roztwór wzorcowy roboczy mieszaniny (kolba 25 ml)/ Working standard solution of the mixture (25 ml flask)	Objętość roztworu pośredniego Fe (50 µg/ml) / Volume of intermediate solution Fe (50 µg/ml), ml	Objętość roztworu pośredniego Mn (50 µg/ml) / Volume of intermediate solution Mn (50 µg/ml), ml	Objętość roztworu pośredniego Ni (50 µg/ml) / Volume of intermediate solution Ni (50 µg/ml), ml	Stężenie Mn / Concentration Mn, µg/ml	Stężenie Ni / Concentration Ni, µg/ml	Stężenie Fe / Concentration Fe, µg/ml
1	0,25	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
2	0,5	0,25	0,5	0,5	1	1
3	1	0,5	1,25	1	2,5	2
4	2,5	1	2,5	2	5	5
5	5	2,5	3,75	5	7,5	10
6	7,5	4	5	8	10	15

Parametry oznaczania

Oznaczanie związków manganu, niklu i żelaza wykonywano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS) w płomieniu acetylen-powietrze, z zastosowaniem deuterowej korekcji tła.

W badaniach przyjęto podstawowe parametry opisane w piśmiennictwie (Surgiewicz 2012; 2013; PN-Z-04502:2019-10) oraz parametry wyznaczone eksperymentalnie przez optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy (tab. 2.).

Determination parameters

Determination of manganese, nickel and iron compounds was performed by means of flame atomic absorption spectrometry (F-AAS), in air-acetylene flame, with deuterium background correction.

The studies adopted basic parameters described in the literature (Surgiewicz 2012; 2013; PN-Z-04502:2019-10) and parameters determined experimentally by optimisation for the sample prepared for analysis (Table 2).

Tabela 2. Warunki oznaczania manganu, niklu i żelaza metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)

Table 2. Conditions for the determination of manganese, nickel and iron by means of flame atomic absorption spectrometry (F-AAS)

Parametr / Parameter	Oznaczenie Mn / Determination of Mn	Oznaczenie Ni / Determination of Ni	Oznaczenie Fe / Determination of Fe
Analityczna długość fali, nm / Analytical wavelength, nm	279,5	232,0	248,3
Lampa z katodą węgłową / Hollow-cathode lamp (HCL)	jednopierwiastkowa, HDL / single-element, HDL	jednopierwiastkowa, HDL / single-element, HDL	jednopierwiastkowa, HDL / single-element, HDL
Szerokość szczeliny, nm / Slot width, nm	0,2	0,2	0,2
Rodzaj płomienia: acetylen-powietrze / Type of flame: air-acetylene	ubogi / poor	ubogi / poor	ubogi / poor
Strumień objętości acetyleny, l/min / Acetylene volumetric flow rate, l/min	1,0	0,9	1,1
Strumień objętości powietrza, l/min / Air volumetric flow rate, l/min	5	5	5
Długość palnika, cm / Burner length, cm	5	5	5
Wysokość nad palnikiem, mm / Height above the burner, mm	7	7	9,4

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE / TEST RESULTS AND THEIR REVIEW

Krzywe wzorcowe i precyzja oznaczeń niklu, manganu i żelaza

Zakres pomiarowy metody ustalono przy następujących założeniach:

- zakres metody: 0,1 ÷ 2 krotności NDS,
- objętość próbki powietrza pobranej do oceny zgodności z wartością NDS: 720 l (0,72 m³),
- równoległe pobieranie dwóch próbek powietrza: do oceny frakcji wdychalnej i respirabilnej, każdej z zastosowaniem filtra membranowego z estrów celulozy,
- zmiana zakresu oznaczania stężeń związków niklu, manganu i żelaza w powietrzu poprzez zastosowanie innej krotności rozcieńczania roztworu próbki po mineralizacji,

Calibration curves and precision of determination of nickel, manganese and iron

The measuring range of the method was determined using the following assumptions:

- method scope: 0.1 ÷ 2 times TLV,
- volume of air sample collected for evaluation with TLV value: 720 l (0.72 m³),
- simultaneous sampling of two air samples: to evaluate the inhalable and respirable fractions, each with the use of a cellulose ester membrane filter,
- change in the range of concentration determination of nickel, manganese and iron compounds in air by using a different dilution ratio of the sample solution after mineralisation,

- związki niklu, manganu i żelaza oznaczają się w roztworze próbki po mineralizacji jako nikiel, mangan i żelazo.

Zakres pomiarowy oznaczania **manganu**: 0,30 ÷ 8,0 µg/ml odpowiada następującym zakresom stężeń manganu i jego związków w powietrzu:

- we frakcji wdychalnej aerozolu – 0,017 ÷ 0,44 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml, objętości próbki powietrza – 720 l i krotności rozcieńczenia 4), co stanowi 0,085 ÷ 2,2 wartości NDS (0,2 mg/m³), (DzU 2018);
- we frakcji respirabilnej aerozolu – 0,0042 ÷ 0,11 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml, objętości próbki powietrza – 720 l i krotności rozcieńczenia 1 – bez rozcieńczenia), co stanowi 0,084 ÷ 2,2 wartości NDS (0,05 mg/m³), (DzU 2018).

Zakres pomiarowy oznaczania **niklu**: 0,40 ÷ 10,0 µg/ml odpowiada następującemu zakresowi stężeń niklu i jego związków, z wyjątkiem tetrakarbonylniku, w powietrzu:

- we frakcji wdychalnej aerozolu – 0,022 ÷ 0,55 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml, objętości próbki powietrza – 720 l i krotności rozcieńczenia 4), co stanowi 0,088 ÷ 2,2 wartości NDS (0,25 mg/m³), (DzU 2018).

Zakres pomiarowy oznaczania **żelaza**: 0,50 ÷ 15,0 µg/ml odpowiada następującym zakresom stężeń tlenków żelaza w powietrzu:

- we frakcji wdychalnej aerozolu – 0,35 ÷ 10,42 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml, objętości próbki powietrza – 720 l i krotności rozcieńczenia 50), co stanowi 0,07 ÷ 2,08 wartości NDS (5 mg/m³), (DzU 2018).
- we frakcji respirabilnej aerozolu – 0,17 ÷ 5,21 mg/m³ (dla objętości analizowanego roztworu po mineralizacji – 10 ml, objętości próbki powietrza – 720 l i krotności rozcieńczenia 25), co stanowi 0,068 ÷ 2,08 wartości NDS (2,5 mg/m³), (DzU 2018).

Roztwory rozcieńczone sporządzano, stosując odpowiedni do końcowej objętości rozcieńczonej

- nickel, manganese and iron compounds are determined in sample solution after mineralisation as nickel, manganese and iron.

Measurement range for **manganese** determination: 0.30 ÷ 8.0 µg/ml corresponds to the following ranges of concentrations of manganese and its compounds in air:

- in the inhalable fraction of the aerosol – 0.017 ÷ 0.44 mg/m³ (for the volume of the analysed solution after mineralisation – 10 ml, air sample volume – 720 l and factor of dilution 4), which accounts for 0.085 ÷ 2.2 TLV value (0.2 mg/m³), (Journal of Laws 2018);
- in the respirable fraction of the aerosol – 0.0042 ÷ 0.11 mg/m³ (for the volume of the analysed solution after mineralisation – 10 ml, air sample volume – 720 l and factor of dilution 1 – without dilution), which accounts for 0.084 ÷ 2.2 TLV value (0.05 mg/m³), (Journal of Laws 2018).

Measuring range for **nickel** determination: 0.40 ÷ 10.0 µg/ml corresponds to the following concentration range of nickel and its compounds, with the exception of nickel tetracarbonyl in air:

- in the inhalable fraction of the aerosol – 0.022 ÷ 0.55 mg/m³ (for the volume of the analysed solution after mineralisation – 10 ml, air sample volume – 720 l and factor of dilution 4), which accounts for 0.088 ÷ 2.2 TLV value (0.25 mg/m³), (Journal of Laws 2018).

Measurement range for **iron** determination: 0.50 ÷ 15.0 µg/ml corresponds to the following concentration ranges of iron oxides in the air:

- in the inhalable fraction of the aerosol – 0.35 ÷ 10.42 mg/m³ (for the volume of the analysed solution after mineralisation – 10 ml, air sample volume – 720 l and factor of dilution 50), which accounts for 0.07 ÷ 2.08 TLV value (5 mg/m³), (Journal of Laws 2018).
- in the respirable fraction of aerosol – 0.17 ÷ 5.21 mg/m³ (for the volume of the analysed solution after mineralisation – 10 ml, air sample volume – 720 l and factor of dilution 25), which accounts for 0.068 ÷ 2.08 TLV value (2.5 mg/m³), (Journal of Laws 2018).

próbki dodatek lantanu, a niepewność rozcieńczenia uwzględniono przy wyznaczaniu niepewności metody.

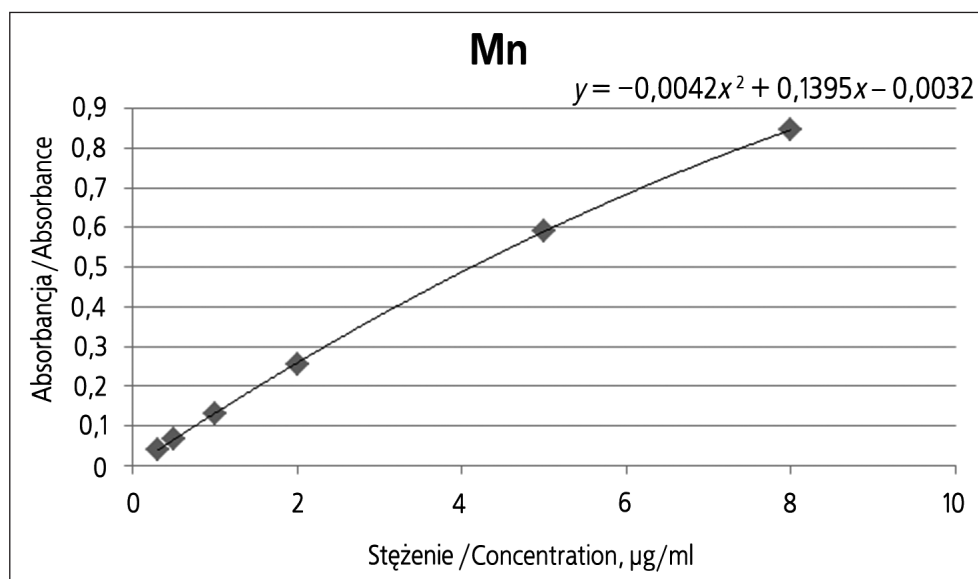
Bezpośrednio przed wykonaniem każdej analizy wzorcowano aparat z użyciem sześciu roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach manganu, niklu i żelaza przedstawionych w tabeli 1., zawierających lantan o stężeniu około 1%, oraz próbki zerowej nie zawierającej żelaza, manganu i niklu, sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce. Wszystkie roztwory sporządzono w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Analizy wykonywano w warunkach pracy spektrometru podanych w tabeli 2. Dla każdego poziomu stężeń wykonywano trzy pomiary absorbancji. Do zerowania spektrofotometru używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Spektrofotometr automatycznie wykreśla krzywą kalibracyjną i wyznacza dopasowanie (akceptowalne dopasowanie krzywej 0,995). Na podstawie krzywej kalibracyjnej wyliczane są stężenia oznaczanego metalu.

Na podstawie wartości średnich absorbancji wykreślono zależności stężenia metalu (w µg/ml) od absorbancji. Ryciny 1., 2. i 3. przedstawiają krzywe wzorcowe uzyskane dla oznaczanych metali manganu, niklu i żelaza.

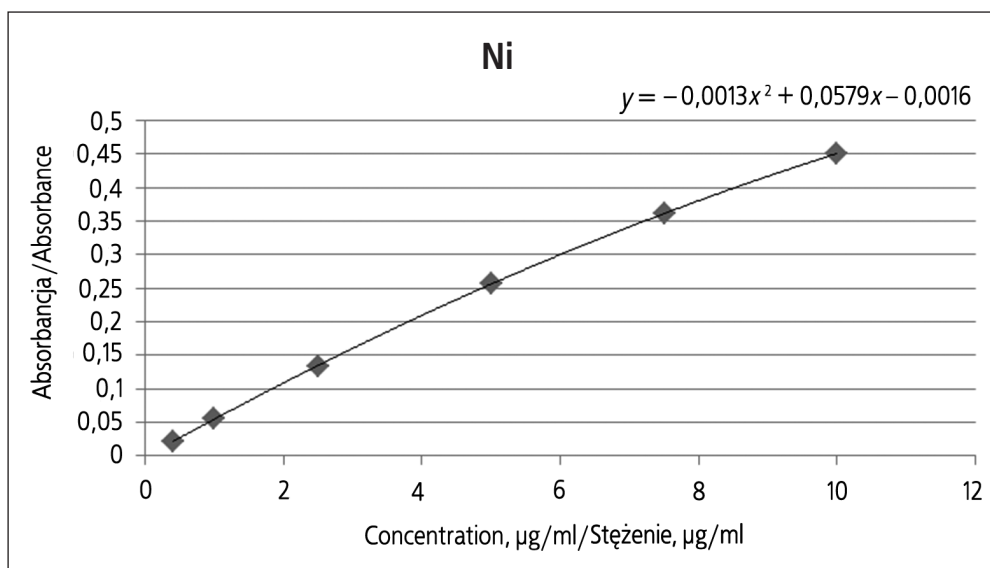
Diluted solutions were prepared using an addition of lanthanum appropriate for the final volume of diluted sample, and the uncertainty of dilution was taken into account when determining the uncertainty of the method.

Immediately before performing each analysis, the apparatus was calibrated using six working standard solutions with manganese, nickel and iron concentrations shown in Table 1, containing lanthanum at a concentration of about 1%, and a zero sample not containing iron, manganese and nickel, prepared in a manner identical to the standards. All solutions were prepared in nitric acid solution at a concentration of 0.1 mol/l. The analyses were performed under operating conditions of the spectrometer specified in Table 2. Three absorbance measurements were performed for each concentration level. A solution of nitric acid at a concentration of 0.1 mol/l was used to zero the spectrometer. The spectrometer automatically plots the calibration curve and selects the matching (acceptable curve fitting 0.995). Concentration of the determined metal is calculated based on the calibration curve.

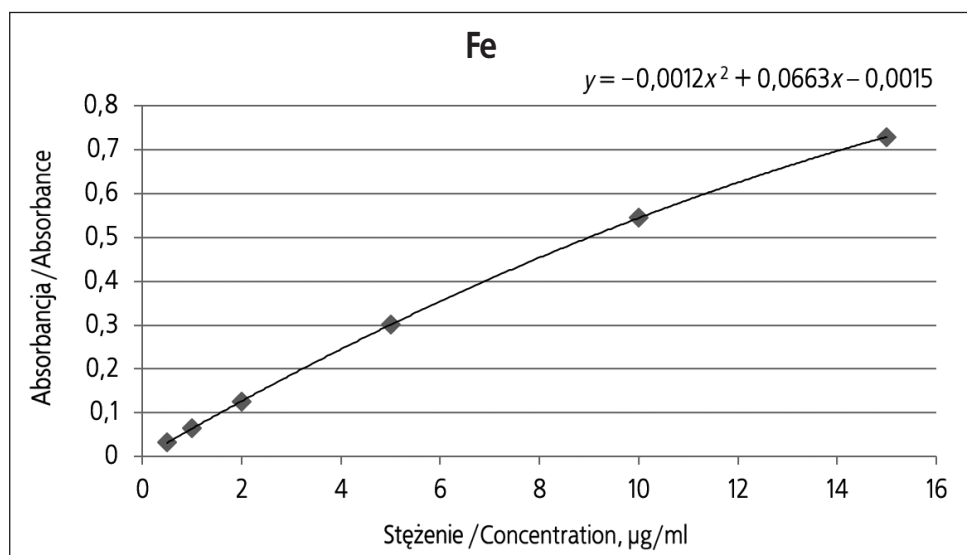
The dependence of metal concentration (in µg/ml) on absorbance was plotted on the basis of mean absorbance values. Figures 1, 2 and 3 show the standard curves obtained for the determined metals: manganese, nickel and iron.



Ryc. 1. Krzywa wzorcowo oznaczania manganu metodą F-AAS, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze, przy długości fali 279,5 nm
Fig. 1. Standard curve for the determination of manganese using F-AAS, with atomisation in air-acetylene flame, at a wavelength of 279.5 nm



Ryc. 2. Krzywa wzorcowa oznaczania niklu metodą F-AAS, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze, przy długości fali 232,0 nm
Fig. 2. Standard curve for the determination of nickel using F-AAS, with atomisation in air-acetylene flame, at a wavelength of 232.0 nm



Ryc. 3. Krzywa wzorcowa oznaczania żelaza metodą F-AAS, z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze, przy długości fali 248,3 nm
Fig. 3. Standard curve for the determination of iron using F-AAS, with atomisation in air-acetylene flame, at a wavelength of 248.3 nm

Uzyskane wartości współczynników korelacji otrzymanych krzywych wzorcowych były równe: 0,9982 (dla Ni); 0,9987 (dla Mn) i 0,9990 (dla Fe) i spełniły założone kryterium.

W celu oceny precyzji (powtarzalności) pomiarów wykonano oznaczenia manganu, niklu i żelaza z zakresu krzywych wzorcowych w roztworach modelowych o stężeniach odpowiednio: 0,36; 1,8; 3,6 i 7,2 µg/ml dla manganu; 0,72; 0,44; 2,2; 4,5 i 9 µg/ml dla niklu i 3,6; 7,2 i 14,0 µg/ml dla żelaza. Dla każdego stężenia przygotowano po osiem roztworów do analizy.

The obtained values of correlation coefficients of the obtained standard curves were equal to: 0.9982 (for Ni); 0.99987 (for Mn) and 0.99990 (for Fe), and met the predefined criterion.

In order to assess the precision (repeatability) of the measurements, manganese, nickel and iron determinations were conducted in the range of standard curves in model solutions at the following concentrations, respectively: 0.36, 1.8, 3.6 and 7.2 µg/ml for manganese, 0.72, 0.44, 2.2, 4.5 and 9 µg/ml for nickel, and 3.6, 7.2 and 14.0 µg/ml for

Powtarzalność wyników określono na podstawie wartości obliczonego odchylenia standardowego wyników badań przeprowadzonych w laboratorium przez jednego analityka, z wykorzystaniem jednego urządzenia pomiarowego i w krótkim czasie (jeden dzień). Uzyskane wartości współczynników zmienności absorbancji dla każdego poziomu stężeń oraz średniej powtarzalności dla całego zakresu przedstawiono w tabeli 3.

W celu oceny precyzji pośredniej wykorzystano wyniki otrzymane podczas wyznaczania krzywych kalibracyjnych. Pomiarów prowadzono w różnych dniach pomiarowych (w jednym laboratorium, ale w większych odstępach czasu). Otrzymano następujące wartości precyzji pośredniej dla zakresu pomiarowego: 3,9% dla Mn, 4,6% dla Ni i 3,7% dla Fe.

Otrzymane wartości precyzji pośredniej posłużyły do wyliczenia niepewności całkowitej metody.

Badanie wydajności mineralizacji (odzysku)

W celu określenia wydajności mineralizacji i wyznaczenia współczynnika odzysku dla związków manganu, niklu i żelaza (na czterech poziomach stężeń) z filtrów przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) nanoszono po:

iron. Eight solutions for analysis were prepared for each concentration.

Repeatability of the results was determined based on the value of the calculated standard deviation of the results of tests performed in the laboratory by one analyst using one measuring device and within a short time (one day). The obtained values of absorbance variation coefficients for each concentration level and mean repeatability for the entire range are presented in Table 3.

For the assessment of intermediate precision, the results obtained during plotting of calibration curves were used. Measurements were carried out on various measurement days (in one laboratory but at longer intervals). The following intermediate precision values for the measurement range were obtained: 3.9% for Mn, 4.6% for Ni and 3.7% for Fe.

The obtained values of intermediate precision were used to calculate the total uncertainty of the method.

Mineralisation (recovery) efficiency testing

In order to determine mineralisation efficiency and the recovery rate for manganese, nickel and iron compounds (at four concentration levels) from filters, the following tests were performed. On the prepared membrane filters placed in beakers (six samples for each concentration level) the following were applied:

Tabela 3. Powtarzalność oznaczeń kalibracyjnych dla manganu, niklu i żelaza
Table 3. Repeatability of calibration determinations for manganese, nickel and iron

Oznaczany metal/ Metal being determined	Stężenie metalu w serii roztworów (n = 8)/ Metal concentration in a series of solutions (n = 8), µg/ml	Średnia absorbancja/ Mean absorbance	Odchylenie standardowe/ Standard deviation	Współczynnik zmienności/ Coefficient of variation, %	Średnia powtarzalność dla zakresu/ Mean repeatability for range, %
Mn	0,36	0,05	0,0008	1,5	0,87
	1,8	0,24	0,001	0,62	
	3,6	0,44	0,002	0,54	
	7,2	0,77	0,003	0,39	
Ni	0,44	0,024	0,0003	1,2	1,0
	2,2	0,11	0,001	1,2	
	4,5	0,22	0,002	1,1	
	9,0	0,41	0,001	0,35	
Fe	0,72	0,047	0,001	1,2	0,96
	3,6	0,22	0,001	0,4	
	7,2	0,41	0,006	1,4	
	14,0	0,72	0,002	0,27	

- 15 µl roztworu wzorcowego podstawowego manganu o stężeniu 1 mg/ml, 20 µl roztworu wzorcowego podstawowego niklu o stężeniu 1 mg/ml i 20 µl roztworu wzorcowego podstawowego żelaza o stężeniu 1 mg/ml (poziom I);
- 43 µl roztworu wzorcowego podstawowego manganu o stężeniu 1 mg/ml, 56 µl roztworu wzorcowego podstawowego niklu o stężeniu 1 mg/ml i 88 µl roztworu wzorcowego podstawowego żelaza o stężeniu 1 mg/ml (poziom II);
- 110 µl roztworu wzorcowego podstawowego manganu o stężeniu 1 mg/ml, 150 µl roztworu wzorcowego podstawowego niklu o stężeniu 1 mg/ml i 225 µl roztworu wzorcowego podstawowego żelaza o stężeniu 1 mg/ml (z nanoszeniem kolejnego roztworu czekano do odparowania poprzedniego roztworu), (poziom III);
- 175 µl roztworu wzorcowego podstawowego manganu o stężeniu 1 mg/ml, 225 µl roztworu wzorcowego podstawowego niklu o stężeniu 1 mg/ml i 325 µl roztworu wzorcowego podstawowego żelaza o stężeniu 1 mg/ml (z nanoszeniem kolejnego roztworu czekano do odparowania poprzedniego roztworu), (poziom IV).

Następnego dnia do każdej zlewki dodawano po 2 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewano na płycie grzejnej o temperaturze około 140 °C w celu odparowania kwasu prawie do sucha. Operację tę wykonywano powtórnie. Po ostudzeniu zlewek dodawano do nich po 4 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu 1 mol/l i pozostawiano na około 30 min. Potem ich zawartość przenoszono ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami kwasu azotowego(V) (0,1 mol/l) do kolb o pojemności 25 ml, dodawano 5 ml kwasu azotowego(V) (1 mol/l), 2,5 ml roztworu chlorku lantanu (10%, *m/m*) i uzupełniano do kreski roztworem kwasu azotowego(V) (0,1 mol/l).

Uzyskane roztwory o stężeniach z zakresu krzywych wzorcowych: manganu (0,60; 1,72; 4,4 i 7,0 µg/ml); niklu (0,80; 2,24; 6,0 i 9,0 µg/ml) i żelaza (0,80; 3,52; 9,0 i 13,0 µg/ml) analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej

- 15 µl of basic standard solution of manganese at a concentration of 1 mg/ml, 20 µl of basic standard solution of nickel at a concentration of 1 mg/ml and 20 µl of basic standard solution of iron at a concentration of 1 mg/ml (Level I);
- 43 µl of basic standard solution of manganese at a concentration of 1 mg/ml, 56 µl of basic standard solution of nickel at a concentration of 1 mg/ml and 88 µl of basic standard solution of iron at a concentration of 1 mg/ml (Level II);
- 110 µl of basic standard solution of manganese at a concentration of 1 mg/ml, 150 µl of basic standard solution of nickel at a concentration of 1 mg/ml and 225 µl of basic standard solution of iron at a concentration of 1 mg/ml (waiting for the previous solution to evaporate before applying the next solution), (Level III);
- 175 µl of basic standard solution of manganese at a concentration of 1 mg/ml, 225 µl of basic standard solution of nickel at a concentration of 1 mg/ml and 325 µl of basic standard solution of iron at a concentration of 1 mg/ml (waiting for the previous solution to evaporate before applying the next solution), (Level IV).

The following day, 2 ml of concentrated nitric acid was added to each beaker and it was heated on a heating plate at a temperature of about 140°C to evaporate the acid almost to dryness. The procedure was repeated. After cooling the beakers, 4 ml of nitric acid solution at a concentration of 1 mol/l was added to each beaker and left for about 30 minutes. Then, their content was transferred quantitatively with five or six portions of nitric acid (V) (0.1 mol/l) to 25 ml flasks, 5 ml of nitric acid (V) (1 mol/l) and 2.5 ml of lanthanum chloride solution (10%, *m/m*) were added, and filled up to the mark with nitric acid (V) solution (0.1 mol/l).

The obtained solutions with concentrations in the range of the standard curves for: manganese (0.60, 1.72, 4.4 and 7.0 µg/ml); nickel (0.80, 2.24, 6.0 and 9.0 µg/ml) and iron (0.80, 3.52, 9.0 and 13.0 µg/ml) were analysed using atomic absorption spectrometry in air-acetylene flame under pre-determined conditions.

The concentration of manganese, nickel and iron was measured in the prepared solutions

w płomieniu powietrze-acetylen w ustalonych wcześniej warunkach.

Mierzono stężenie manganu, niklu i żelaza w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym jednocześnie z czystego filtra po mineralizacji – roztwór do ślepej próby – roztwór kontrolny.

Roztwory porównawcze do badania wydajności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 25 ml takich samych ilości roztworów wzorcowych podstawowych niklu, manganu i żelaza, jakie nanoszono na filtry. Próbkę przygotowano w identyczny sposób jak roztwory do badania mineralizacji. Przygotowano dla każdego stężenia po cztery roztwory porównawcze.

Uzyskane średnie współczynniki mineralizacji (odzysku) metali z filtrów zamieszczono w tabeli 4.

Zgodnie z zaleceniami normy ISO 21832:2018(E) średni analityczny odzysk powinien wynosić co najmniej 90% dla materiałów objętych zakresem zastosowania procedury pomiarowej, a współczynnik zmienności analitycznego odzysku powinien być mniejszy niż 5%. Przy zastosowaniu podanego sposobu przygotowania próbki do oznaczania odzysk z filtra wszystkich analitów jest bardzo dobry.

and in the solution prepared at the same time from the pure filter after mineralisation – blank sample solution – control solution.

Reference solutions for mineralisation efficiency testing were prepared by measuring the same quantities of basic standard solutions of nickel, manganese and iron as the ones applied on filters directly into 25 ml flasks. Samples were prepared in the same way as solutions for mineralisation testing. Four reference solutions were prepared for each concentration.

The obtained average mineralization (recovery) ratios of metals from filters are presented in Table 4.

According to the recommendations of Standard No. ISO 21832:2018(E), the average analytical recovery should be at least 90% for the materials covered by the measuring procedure and the variability coefficient for analytical recovery should be less than 5%. Using the following method of preparation of the sample for determination, the recovery of all the analytes from the filter is very good.

Since recovery ratio is taken into account in the adjustment of the measurement result (Formula 2), the value of the burden of the method is not included in the uncertainty budget. Recovery-related uncertainty was taken into account as expressed in the variability coefficient for recovery.

Tabela 4. Wydajność mineralizacji oznaczanych metali (odzysk) z filtra MCE

Table 4. Mineralisation efficiency of determined metals (recovery) from the MCE filter

Oznaczany metal/ Metal being determined	Ilość metalu na filtrze MCE (n = 6) / Quantity of metal on the MCE filter (n = 6), µg	Średni współczynnik odzysku / Average recovery rate	Odchylenie standardowe / Standard deviation	Współczynnik zmienności / Coefficient of variation, %	Średni odzysk dla zakresu / Average recovery for range, %
Mn	15	0,96	0,022	2,3	0,96
	43	0,95	0,027	2,9	
	110	0,96	0,015	1,6	
	175	0,95	0,003	0,27	
Ni	20	0,99	0,015	1,5	0,98
	56	0,98	0,013	1,3	
	150	0,97	0,012	1,3	
	225	0,98	0,006	0,65	
Fe	20	0,97	0,012	1,2	0,97
	88	0,97	0,026	2,7	
	225	0,95	0,027	2,8	
	325	0,98	0,010	0,98	

Ponieważ współczynnik odzysku uwzględnia się w korekcie wyniku pomiaru (wzór 2), w budźcie niepewności nie uwzględniono wartości obciążenia metody. Uwzględniono niepewność związaną z odzyskiem wyrażoną współczynnikiem zmienności odzysku.

Wyznaczanie granicy oznaczalności i wykrywalności

W celu wyznaczenia granicy oznaczalności (LOQ) i wykrywalności (LOD) przygotowano próbki o stężeniach manganu: 0,004; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,06 i 0,10 µg/ml; niklu: 0,01; 0,03; 0,04; 0,06; 0,10; 0,20 i 0,40 µg/ml oraz żelaza: 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; 0,10 i 0,15 µg/ml. Dla każdego stężenia wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji. Spośród sposobów wyznaczania wartości granicy wykrywalności (Koniczka 2004) wybrano obliczanie LOD na podstawie wartości granicy oznaczalności (LOQ) wyznaczonej graficznie.

Dla każdego poziomu stężeń obliczono względne odchylenie standardowe absorbancji (RSD w %) i wykreślono zależności RSD w funkcji stężenia metalu.

Z wykresów odczytano wartość stężenia metalu (równego granicy oznaczalności – LOQ), dla którego odchylenie standardowe wartości absorbancji (RSD) wyniosło 5%. Następnie obliczono granicę wykrywalności (LOD) na poziomie $\frac{1}{3}$ LOQ.

Wyznaczone wartości granicy oznaczalności i wykrywalności związków manganu, niklu i żelaza przedstawiono w tabeli 5.

Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu próbek powietrza do oznaczania frakcji wdychalnej i respirabilnej związków manganu, niklu i żelaza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07 oraz dostępne w handlu próbki do pobierania frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu (zgodne z normą PN-EN 13205). Próbnik zawierający filtr MCE podczas pobierania próbek powietrza umieścić w strefie oddychania pracownika.

Determination of the limit of quantification and limit of detection

In order to determine the limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD), the samples of the following concentrations were prepared – of manganese: 0.004; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.06 and 0.10 µg/ml; of nickel: 0.01; 0.03; 0.04; 0.06; 0.10; 0.20 and 0.40 µg/ml, and of iron: 0.01, 0.02; 0.04; 0.05; 0.06; 0.10 and 0.15 µg/ml. Absorbance was measured ten times for each concentration. Among the methods for determining the limit of detection (Koniczka 2004), the calculation of LOD based on the graphically plotted limit of quantification (LOQ) was selected.

For each concentration level, relative standard deviation of absorbance (RSD in %) was calculated and the correlation of RSD for metal concentration was determined.

Metal concentration (equal to the limit of quantification – LOQ) values for which the standard deviation of the absorbance value (RSD) was 5% were read from the graphs. Then, the limit of detection (LOD) was calculated at the level of $\frac{1}{3}$ LOQ.

The determined values of the limit of quantification and limit of detection of manganese, nickel and iron compounds are presented in Table 5.

Collection of air samples

When taking air samples for the determination of the inhalable and respirable fractions of manganese, nickel and iron compounds, the principles contained in Standard No. PN-Z-04008-07 standard and commercially available samplers for collecting the inhalable and respirable fractions of an aerosol (in accordance with Standard No. PN-EN 13205) should be used. Place a sampler containing an MCE filter during air sampling in the worker's breathing zone.

Air sampling to determine exposure ratios for comparison with TLV values

Inhalable fraction – at the sampling site through the filter from the mixture of cellulose esters (MCE) placed in a sampler for collecting the inhalable fraction of the aerosol (I.O.M.), pass up to 960 l of air through a suction pump at a volumetric flow rate suitable for the sampler used, i.e. 2 l/min. The sampling process must be controlled to prevent the filter from being overloaded with particles of the absorbed substances (at least once per hour).

Tabela 5. Parametry opracowanej metody oznaczania
Table 5. Parameters of the developed determination method

Parametr / Parameter	Mangan/ Manganese		Nikiel/ Nickel		Żelazo/ Iron	
	frakcja wdychalna/ inhalable fraction	frakcja respirabilna/ respirable fraction	frakcja wdychalna/ inhalable fraction		frakcja wdychalna/ inhalable fraction	frakcja respirabilna/ respirable fraction
Wartość NDS, mg/m ³ / TLV value, mg/m ³	0,2	0,05	0,25	0,1*	5	2,5
Zakres pomiarowy, mg/m ³ / Measurement range, mg/m ³	0,017 ÷ 0,44	0,004 ÷ 0,11	0,02 ÷ 0,56	0,01 ÷ 0,25	0,35 ÷ 10,4	0,17 ÷ 5,2
Ilość pobranego powietrza, litry / Amount of air collected, litres	720					
Zakres krzywej wzorcowej, µg/ml / Standard curve range, µg/ml	0,30 ÷ 8,0		0,40 ÷ 10,0		0,50 ÷ 15,0	
Krotność rozcieńczenia próbki po mineralizacji (k) / Factor of dilution of the sample after mineralisation (k)	4	1	4	1,82	50	25
Granica wykrywalności (LOD), µg/ml / Limit of detection (LOD), µg/ml	0,015	0,015	0,07	0,07	0,03	0,03
Granica oznaczalności (LOQ), µg/ml / Limit of quantification (LOQ), µg/ml	0,045	0,045	0,21	0,21	0,09	0,09
Względna niepewność całkowita, % / Total relative uncertainty, %	10,1	13,4	10,3	10,3	10,0	13,4
Niepewność rozszerzona, % / Expanded uncertainty, %	20,2	26,9	20,6	20,6	20,1	26,8

* proponowana wartość przejściowa obowiązująca do 17.01.2025 r. / * proposed transition value valid until 17.01.2025

Pobieranie próbek powietrza do wyznaczenia wskaźników narażenia do porównania z wartościami NDS

Frakcja wdychalna – w miejscu pobierania próbki przez filtr z mieszaniny estrów celulozy (MCE) umieszczony w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu (I.O.M.) przepuścić przy użyciu pompy ssącej do 960 l powietrza ze strumieniem objętości odpowiednim dla stosowanego próbnika, tj. 2 l/min. Należy kontrolować proces pobierania próbki, aby nie dopuścić do przeładowania filtra cząstkami pochłoniętych substancji (co najmniej 1 raz na godzinę).

Frakcja respirabilna – jednocześnie pobrać próbkę do oznaczania frakcji respirabilnej: np. przez próbnik I.O.M. zawierający selektor wstępny i filtr z mieszaniny estrów celulozy (MCE) przepuścić przy użyciu pompy ssącej do 960 l powietrza ze strumieniem objętości odpowiednim dla stosowanego próbnika, tj. 2 l/min. Należy kontrolować proces pobierania próbki, aby nie dopuścić do przeładowania filtra cząstkami pochłoniętych substancji (co najmniej 1 raz na godzinę).

Respirable fraction – simultaneously collect a sample for the determination of the respirable fraction: e.g. through an I.O.M. sampler containing a pre-selector and a filter from a mixture of cellulose esters (MCE), pass up to 960 l of air through a suction pump at a volumetric flow rate suitable for the sampler used, i.e. 2 l/min. The sampling process must be controlled to prevent the filter from being overloaded with particles of the absorbed substances (at least once per hour).

Air sampling to determine exposure ratios for comparison with STEL values

Inhalable fraction – through an MCE filter placed in the sampler for collecting the inhalable fraction of the aerosol, pass air for 15 minutes. For the I.O.M. sampler, the volume of the air sample will be 30 l (volumetric flow rate suitable for the used sampler 2 l/min).

Respirable fraction – through an I.O.M. sampler containing a pre-selector and an MCE filter, pass air for 15 minutes. For the I.O.M. sampler, the volume of the air sample will be 30 l (volumetric flow rate suitable for the used sampler 2 l/min).

Pobieranie próbek powietrza do wyznaczenia wskaźników narażenia do porównania z wartościami NDSCch

Fracja wdychalna – przez filtr MCE umieszczony w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu przepuszczać powietrze przez 15 min. Dla próbnika I.O.M. objętość próbki powietrza będzie wynosiła 30 l (strumień objętości odpowiedni dla stosowanego próbnika 2 l/min).

Fracja respirabilna – przez próbnik I.O.M. zawierający selektor wstępny i filtr MCE przepuścić powietrze przez 15 min. Dla próbnika I.O.M. objętość próbki powietrza będzie wynosiła 30 l (strumień objętości odpowiedni dla stosowanego próbnika 2 l/min).

Przygotowywanie próbek do analizy

Filtr MCE z pobraną próbką frakcji wdychalnej umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego(V) (65%) i ogrzewać ostrożnie na płycie grzewczej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania około 0,5 ml pozostałości. Operację powtórzyć, używając 2 ml kwasu azotowego(V) (65%). Po ostudzeniu dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego(V) (1 mol/l) i zostawić na 30 min. Zawartość przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) (0,1 mol/l) do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) (0,1 mol/l) i wymieszać. Otrzymany roztwór posłuży do przygotowania roztworów do oznaczania manganu i niklu (Inh1) oraz żelaza (Inh2).

Inh1: Pobrać 2,5 ml z przygotowanego roztworu i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,5 ml HNO₃ (1 mol/l) i 1 ml 10-procentowego LaCl₂, uzupełnić do kreski roztworem HNO₃ (0,1 mol/l) i wymieszać. W uzyskanym roztworze oznaczać mangan i nikiel (frakcja wdychalna).

Inh2: Pobrać 0,2 ml z przygotowanego roztworu i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,96 ml HNO₃ (1 mol/l) i 1 ml 10-procentowego LaCl₂, uzupełnić do kreski roztworem HNO₃ (0,1 mol/l) i wymieszać. W uzyskanym roztworze oznaczać żelazo (frakcja wdychalna).

Filtr MCE z pobraną próbką frakcji respirabilnej do oznaczania Mn i Fe umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 2 ml HNO₃ (65%) i ogrzewać ostrożnie na płycie grzewczej w temperaturze

Preparation of samples for analysis

Place the MCE filter with the sample of inhalable fraction collected in a 25 ml beaker, add 2 ml of nitric acid (V) (65%) and heat carefully on a heating plate at around 140 °C until evaporating nitrogen oxides and obtaining approx. 0.5 ml of residue. Repeat the procedure with 2 ml of nitric acid (V) (65%). After cooling, add 2 ml of nitric acid (V) (1 mol/l) to a beaker and leave for 30 min. Transfer the contents quantitatively with five or six portions of nitric acid (V) solution (0.1 mol/l) into a 10 ml volumetric flask, fill up to the mark with nitric acid solution (V) (0.1 mol/l) and mix. The solution will be used to prepare solutions for the determination of manganese and nickel (Inh1) and iron (Inh2).

Inh1: Sample 2.5 ml from the prepared solution and transfer into a 10 ml volumetric flask, add 1.5 ml of HNO₃ (1 mol/l) and 1 ml of 10% LaCl₂, fill up to the mark with HNO₃ solution (0.1 mol/l) and mix. Determine manganese and nickel (inhalable fraction) in the obtained solution.

Inh2: Sample 0.2 ml from the prepared solution and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 1.96 ml of HNO₃ (1 mol/l) and 1 ml of 10% LaCl₂, fill up to the mark with HNO₃ solution (0.1 mol/l) and mix. In the resulting solution, iron (inhalable fraction) should be determined.

Place the MCE filter with the sample of respirable fraction collected for Mn and Fe determination in a 25 ml beaker, add 2 ml of HNO₃ (65%) and heat carefully on a heating plate at around 140 °C until evaporating nitrogen oxides and obtaining approx. 0.5 ml of residue. Repeat the procedure with 2 ml of nitric acid (V) (65%). After cooling, add 2 ml of HNO₃ (1 mol/l) to a beaker and leave for 30 min. Transfer the contents of the beaker quantitatively with five or six portions of HNO₃ solution (0.1 mol/l) into a 10 ml volumetric flask, add 1 ml of 10% LaCl₂, fill up to the mark with HNO₃ solution (0.1 mol/l) and mix. In the obtained solution, determine manganese in the respirable fraction of aerosol (Resp1).

Resp2: Sample 0.4 ml of the solution from the flask (Resp1) and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 1.82 ml of HNO₃ (1 mol/l) and 0.48 ml

około 140 °C aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania około 0,5 ml pozostałości. Operację powtórzyć, używając 2 ml kwasu azotowego(V) (65%). Po ostudzeniu dodać do zlewki 2 ml HNO₃ (1 mol/l) i zostawić na 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu HNO₃ (0,1 mol/l) do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1 ml 10-procentowego LaCl₂, uzupełnić do kreski roztworem HNO₃ (0,1 mol/l) i wymieszać. W uzyskanym roztworze oznaczać mangan we frakcji respirabilnej aerozolu (Resp1).

Resp2: Pobrać 0,4 ml roztworu z kolby (Resp1) i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,82 ml HNO₃ (1 mol/l) i 0,48 ml 10-procentowego LaCl₂, uzupełnić do kreski roztworem HNO₃ (0,1 mol/l) i wymieszać. W uzyskanym roztworze oznaczać żelazo we frakcji respirabilnej aerozolu.

Jednocześnie z mineralizacją filtrów MCE, na które pobrano próbki powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego, nieużywanego filtra MCE i w ten sam sposób jak roztwór do badania przygotować roztwór do próby ślepej.

Przygotowywanie próbek do analizy dla nowej wartości NDS dla niklu (0,1 mg/m³ frakcja wdychalna) w okresie przejściowym obowiązywania trwającym do 17.01.2025 r.

W celu oznaczania związków niklu filtr z pobraną próbką frakcji wdychalnej należy mineralizować i przygotować do analizy w sposób podany powyżej. Otrzymany roztwór posłuży do przygotowania roztworów do oznaczania: niklu – Inh1, manganu – Inh2 i żelaza – Inh3.

Inh1: Pobrać 5,5 ml z przygotowanego roztworu i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 0,9 ml HNO₃ (1 mol/l) i 1 ml 10-procentowego LaCl₂, uzupełnić do kreski roztworem HNO₃ (0,1 mol/l) i wymieszać. W uzyskanym roztworze oznaczać nikiel (frakcja wdychalna).

Inh2: Pobrać 2,5 ml z przygotowanego roztworu i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,5 ml HNO₃ (1 mol/l) i 1 ml 10-procentowego LaCl₂, uzupełnić do kreski roztworem HNO₃ (0,1 mol/l) i wymieszać. W uzyskanym roztworze oznaczać mangan (frakcja wdychalna).

Inh3: Pobrać 0,2 ml z przygotowanego roztworu i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności

of 10% LaCl₂, fill up to the mark with HNO₃ solution (0.1 mol/l) and mix. In the obtained solution, iron should be determined in the respirable fraction of the aerosol.

Simultaneously with mineralisation of MCE filters onto which air samples were collected, perform in an identical manner the mineralisation of pure, unused MCE filter and prepare the blank sample solution in the same way as the test solution.

Preparation of samples for analysis for the new TLV value for nickel (0.1 mg/m³ inhalable fraction) in the transition period lasting up to 17.01.2025

In order to determine the nickel compounds, the filter with collected sample of inhalable fraction should be mineralised and prepared for analysis in the manner specified above. The solution will be used to prepare the solutions for determination of nickel – Inh1, manganese – Inh2 and iron – Inh3.

Inh1: Sample 5.5 ml from the prepared solution and transfer into a 10 ml volumetric flask, add 0.9 ml of HNO₃ (1 mol/l) and 1 ml of 10% LaCl₂, fill up to the mark with HNO₃ solution (0.1 mol/l) and mix. In the obtained solution, determine nickel (inhalable fraction).

Inh2: Sample 2.5 ml from the prepared solution and transfer into a 10 ml volumetric flask, add 1.5 ml of HNO₃ (1 mol/l) and 1 ml of 10% LaCl₂, fill up to the mark with HNO₃ solution (0.1 mol/l) and mix. In the obtained solution, determine manganese (inhalable fraction).

Inh3: Sample 0.2 ml from the prepared solution and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 1.96 ml of HNO₃ (1 mol/l) and 1 ml of 10% LaCl₂, fill up to the mark with HNO₃ solution (0.1 mol/l) and mix. In the resulting solution, iron (inhalable fraction) should be determined.

The sample collected in order to determine metal compounds in the respirable fraction should be treated in the manner described above (Resp1 and Resp2).

Calculation of determination results

The concentrations of metals and their compounds (X) contained in aerosol fractions in the tested air

10 ml, dodać 1,96 ml HNO₃ (1 mol/l) i 1 ml 10-procentowego LaCl₂, uzupełnić do kreski roztworem HNO₃ (0,1 mol/l) i wymieszać. W uzyskanym roztworze oznaczać żelazo (frakcja wdychalna).

Z próbką pobraną do oznaczania związków metali we frakcji respirabilnej należy postępować w sposób opisany powyżej (Resp1 i Resp2).

Obliczanie wyników oznaczenia

Stężenia metali i ich związków (X) zawartych we frakcjach aerozolu w badanym powietrzu należy obliczyć osobno dla frakcji wdychalnej i respirabilnej (w miligramach na metr sześcienny) według wzoru:

$$X = \frac{(C - C_b) \cdot V_1 \cdot k}{V \cdot W_m} \quad (1)$$

w którym:

- C – stężenie metalu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,
- C_b – stężenie metalu 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,
- W_m – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji (odzysku),
- k – krotność rozcieńczenia,
 $k = 4$ dla frakcji wdychalnej Mn i Ni,
 $k = 1,82$ dla frakcji wdychalnej Ni (w okresie przejściowym obowiązywania nowej wartości NDS dla związków niklu – frakcji wdychalnej, wynoszącej 0,1 mg/m³, tj. do 17.01.2025 r.),
 $k = 50$ dla frakcji wdychalnej Fe,
 $k = 1$ dla frakcji respirabilnej Mn,
 $k = 25$ dla frakcji respirabilnej Fe.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482, z zastosowaniem spektrometru absorpcji atomowej przystosowanego do pracy z płomieniem acetylen-powietrze w wyznaczonych warunkach pracy spektrometru zoptymalizowanych do oznaczania żelaza, manganu lub niklu.

W celu wyznaczenia całkowitej standardowej niepewności pomiaru przeprowadzono identyfikację i analizę źródeł niepewności (przypadkowych i nieprzypadkowych).

shall be calculated separately for the inhalable and respirable fractions (in milligrams per cubic meter) using the following formula:

$$X = \frac{(C - C_b) \cdot V_1 \cdot k}{V \cdot W_m} \quad (1)$$

where:

- C – concentration of metal in the solution for testing, in micrograms per millilitre,
- C_b – concentration of metal in the blank sample solution, in micrograms per millilitre,
- V_1 – volume of the test solution, in millilitres ($V_1 = 10$ ml),
- V – volume of air passed through the filter, in litres,
- W_m – average mineralisation efficiency (recovery) ratio,
- k – factor of dilution,
 $k = 4$ for the inhalable fraction of Mn and Ni,
 $k = 1.82$ for the inhalable fraction of Ni (during the transition period of application of the new TLV value for nickel compounds – inhalable fraction of 0.1 mg/m³, i.e. until 17.01.2025),
 $k = 50$ for the inhalable fraction of Fe,
 $k = 1$ for the respirable fraction of Mn,
 $k = 25$ for the respirable fraction of Fe.

Method validation

Method validation was carried out in accordance with the requirements of European Standard No. PN-EN 482, using atomic absorption spectrometer adjusted for air-acetylene flame use under designated operating conditions of spectrometer optimised for iron, manganese or nickel determination.

In order to determine the total standard measurement uncertainty, identification and analysis of (accidental and non-accidental) uncertainty sources were conducted.

Components of uncertainty of the sampling process u_s ,

- uncertainty related to the stability of the aspirator,

Składowe niepewności procesu pobierania próbek u_s :

- niepewność związana ze stabilnością aspiratora,
- niepewność przepływomierza, ze świadectwa wzorcowania,
- niepewność odczytu przepływu na przepływomierzu (rotametrze),
- niepewność czasu pobierania próbki uwzględniająca czas uśredniania i niepewność miernika czasu,
- niepewność związana z próbnikiem (wg normy ISO 21832:2018).

Składowe niepewności procesu analitycznego u_a :

- niepewność materiału odniesienia/wzorca podana przez producenta,
- niepewność związana z rozcieńczaniem roztworu, niepewność naczyń pomiarowych i pipet stosowanych w badaniach podana przez producenta lub wyznaczona przez sprawdzenie,
- niepewność wyznaczenia funkcji kalibracji: jako względne odchylenie standardowe,
- niepewność precyzji analitycznej (powtarzalności),
- niepewność wyznaczonego odzysku dla zakresu.

Wyliczone wartości niepewności procesu analitycznego, względnej niepewności złożonej oraz niepewności rozszerzonej (dla poziomu ufności 95%) zamieszczono w tabeli 5.

- uncertainty of the flowmeter, from the calibration certificate,
- uncertainty of flow reading on the flowmeter (rotameter),
- uncertainty of sampling time, taking into account the average time and uncertainty of the time meter,
- uncertainty related to the sampler (according to Standard No. ISO 21832:2018).

Components of uncertainty of the analytical process u_a

- uncertainty of the reference material/standard provided by the manufacturer,
- uncertainty related to dilution of the solution, uncertainty of the measurement vessels and pipettes used in tests provided by the manufacturer or designated by inspection,
- uncertainty of determining the calibration function: as relative standard deviation,
- uncertainty of analytical precision (repeatability),
- uncertainty of the determined recovery for the range.

The calculated values of uncertainty of the analytical process, relative combined uncertainty and expanded uncertainty (for 95% confidence level) are presented in Table 5.

PODSUMOWANIE/ SUMMARY

Spośród substancji emitowanych do powietrza podczas prac spawalniczych do opracowania metody jednoczesnego oznaczania stężeń wybrano związki manganu, niklu i żelaza. W opracowanej metodzie zaproponowano techniki wyodrębniania z badanego powietrza frakcji wdychalnej i respirabilnej badanych substancji już na etapie pobierania próbek powietrza. Przeprowadzono mineralizację filtrów w celu przygotowania próbek do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu zastosowaną na etapie oznaczeń końcowych. Na podstawie

Out of the substances emitted into air during welding work, manganese, nickel and iron compounds were selected to develop the method for simultaneous determination of concentrations. Techniques to extract inhalable and respirable fractions of the tested substances from the tested air already at the air sampling stage were proposed in the developed method. Filter mineralisation was performed in order to prepare samples for analysis using the atomic absorption spectrometry method with flame atomisation used at the final determination stage. On the basis of the test

wyników badań przyjęto sposób pobierania próbek i oznaczania analitycznego wybranych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń frakcji wdychalnej i respirabilnej wybranych substancji zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozimetrii indywidualnej. Przy pobieraniu próbki powietrza do zbadania frakcji wdychalnej lub respirabilnej należy przepuścić 720 l powietrza przez odpowiedni próbnik zawierający filtr z estrów celulozy. Filtr mineralizuje się na gorąco w stężonym kwasie azotowym(V) i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Zastosowanie różnej krotności rozcieńczenia roztworu próbki po mineralizacji umożliwia wykorzystanie tych samych zakresów krzywych wzorcowych przy oznaczaniu substancji. Dodatek soli lantanu (buforu korygującego) zapobiega występowaniu interferencji chemicznych, a użycie lampy deuterowej eliminuje interferencje tła.

Mangan i jego nieorganiczne związki, nikiel i jego związki z wyjątkiem tetrakarbonylniku oraz tlenki żelaza w sporządzonych roztworach oznacza się jako mangan, nikiel i żelazo metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w ubogim płomieniu acetylen-powietrze z wykorzystaniem deuterowej korekcji tła. Pomiar absorpcji wykonuje się przy analitycznej długości fali odpowiedniej do oznaczenia danego metalu: dla manganu 279,5 nm, dla niklu 232,0 nm i dla żelaza 248,3 nm.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie wybranych substancji w powietrzu środowiska pracy w zakresach stężeń odpowiadających zakresowi 0,1 ÷ 2 wartości NDS. Metoda została poddana walidacji zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482. Uzyskano dobre wyniki walidacyjne i przedstawiona metoda może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na te szkodliwe substancje chemiczne.

Metoda po modyfikacji rozcieńczenia próbki po mineralizacji umożliwia oznaczanie także związków niklu (frakcji wdychalnej) w zakresie stężeń odpowiadającemu zakresowi 0,1 ÷ 2 wartości proponowanego dopuszczalnego stężenia w okresie przejściowym.

results, the method of sampling and analytical determination of the selected substances in air at workplaces was adopted.

The developed method is adapted to measuring the concentrations of inhalable and respirable fractions of selected substances present in air at workplaces in accordance with the principles of individual dosimetry. When taking a sample of air for testing the inhalable or respirable fractions, 720 l of air should be passed through a suitable sampler containing cellulose ester filter. The filter is mineralised in hot temperature in concentrated nitric acid (V), and the solution for analysis in dilute nitric acid (V) is prepared. The use of different factors of dilution of the sample solution after mineralisation allows the use of the same ranges of standard curves for determination of the substance. The addition of lanthanum (corrective buffer) prevents chemical interference, and the use of a deuterium lamp eliminates background interference.

Manganese and its inorganic compounds, nickel and its compounds, with the exception of nickel tetracarbonyl and iron oxides in the prepared solutions are determined as manganese, nickel and iron by means of atomic absorption spectrometry in low air-acetylene flame using deuterium background correction. Absorbance measurements are performed at the analytical wavelength appropriate for the determination of a specific metal: for manganese 279.5 nm, for nickel 232.0 nm and for iron 248.3 nm.

The developed method allows for the determination of selected substances in the air of the working environment within concentration ranges corresponding to the range of 0.1 ÷ 2 of the TLV values. The method has been validated in accordance with the requirements of Standard No. PN-EN 482. Good validation results were obtained and the presented method may be used to assess occupational exposure to these harmful chemicals.

The method after modification of sample dilution after mineralisation also allows the determination of nickel compounds (inhalable fractions) within the concentration range of 0.1 ÷ 2 of the proposed allowable concentration during the transition period.

PIŚMIENNICTWO / REFERENCES

- Commission Staff Working Document (2020). Impact Assessment accompanying the document: Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2004/37 on the protection of workers from the risk related to exposure to carcinogens or mutagens at work (COM(2020) 183 final) – (SWD(2020) 183 final) [dostęp: 11.01.2021; <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020SC0183&rid=25>].
- Dyrektywa 2004/37/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29.04.2004 r. w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy. Dz. Urz. UE L 158/50 z 30.04.2004 [Directive 2004/37/EC of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work. OJEU L 158/50].
- El Ghissassi F, Baan R., Straif K., Grosse Y., Secretan B., Bouvard V., Benbrahim-Tallaa L., Guha N., Freeman C., Galichet L., Cogliano V.* (2009). A review of human carcinogens – part D: radiation. *Lancet Oncol.* 10(8), 751–752.
- Gromiec P., Matczak W.* (2008). Narażenie na składniki dymów spawalniczych i gazy powstające w procesach spawania w polskim przemyśle [Occupational exposure to components of welding fumes and gases emitted in welding processes in Polish industry]. *Prz. Spawal.* 80(9), 29–32.
- Guha N., Loomis D., Guyton K.Z., Grosse Y., El Ghissassi F., Bouvard V., Benbrahim-Tallaa L., Vilahur N., Muller K., Straif K.* (2017). Carcinogenicity of welding, molybdenum trioxide, and indium tin oxide. *Lancet Oncol.* 18(5), 581–582.
- Honaryar M.K., Lunn R.M., Luce D., Ahrens W., 't Mannetje A., Hansen J., Bouaoun L., Loomis D., Byrnes G., Vilahur N., Stayner L., Guha N.* (2019). Welding fumes and lung cancer: a meta-analysis of case-control and cohort studies. *Occup. Environ. Med.* 76(6), 422–431.
- IARC (1990). Chromium, nickel and welding. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, No. 49, 1–648.
- IARC (2012). Arsenic, metals, fibres, and dusts. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. No. 100C, 11–465.
- IARC (2018). Welding, molybdenum trioxide, and indium tin oxide. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, No. 118.
- ISO 21832:2018 Workplace air – Metals and metalloids in airborne particles – Requirements for evaluation of measuring procedures.
- Konieczka, P. Namieśnik J., Zygmunt B., Bulska E., Świtaj-Zawadka A., Naganowska A., Kremer E., Rompa M.* (2004). Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych [Assessment and quality control of analytical results]. CEEAM Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk.
- Marcias G., Fostinelli J., Sanna A., Uras M., Catalani S., Pili S., Fabbri D., Pilia I., Meloni F., Lecca L.I., Madoe E., Massacci G., Stabile L., D'Aloja E., Buonanno G., De Palma G., Campagna M.* (2019). Occupational exposure to fine particles and ultrafine particles in a steelmaking foundry. *Metals* 9(2), 163.
- Matczak W., Gromiec J.P.* (2003). Zasady oceny narażenia spawaczy na dymy i gazy [Principles of assessing the exposure of welders to fumes and gases]. Łódź, Instytut Medycyny Pracy.
- Matusiak J., Wyciślik J.* (2015). Analiza środowiska pracy przy spawaniu metodą MAG elementów ze stali nierdzewnej i stali niestopowej z cynkową powłoką ochronną [Analysis of the work environment during MAG welding of stainless and unalloyed zinc coated steel components]. *Prz. Spawal.* 87(10), 92–97.
- PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].
- PN-Z-04102-3:2013-10 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości kadmu i jego związków – Część 3: Oznaczanie kadmu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej [Air purity protection – Tests for content of cadmium and its compounds – Part 3: Determination of cadmium and its compounds in work places by flame atomic absorption spectrometry].
- PN-Z-04502:2019-10 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie niklu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej [Air purity protection – Determination nickel and its compounds in workplaces by flame atomic absorption spectrometry].
- 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, zm. DzU 2020, poz. 61 [Regulation of the Minister of Family, Labour and Social Policy of June 12, 2018 on the maximum allowable concentrations and intensities of factors harmful to health in the work environment. Journal of Laws 2018, item 1286, d. Journal of Laws 2020, item 61].
- Riccelli M.G., Goldoni M., Poli D., Mozzoni P., Cavallo D., Corradi M.* (2020). Welding fumes, a risk factor for lung diseases. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17(7), 2552.
- Schoonover T., Conroy L., Lacey S., Plavka J.* (2011). Personal exposure to metal fume, NO₂, and O₃ among production welders and non-welders. *Ind. Health* 49(1), 63–72.
- Surgiewicz J.* (2012). Mangan i jego związki – metoda oznaczania [Manganese and its compounds – determination method]. *Podst. Metod. Oceny Środ. Pracy* 71(1), 111–116.
- Surgiewicz J.* (2013). Metoda oznaczania tlenków żelaza na stanowisku pracy [Determining iron oxides in workplace air]. *Podst. Metod. Oceny Środ. Pracy* 75(1), 89–99.

**PROCEDURA ANALITYCZNA
OZNACZANIA ZWIĄZKÓW MANGANU, NIKLU I ŻELAZA
W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY/
ANALYTICAL PROCEDURE OF DETERMINATION
OF MANGANESE, NICKEL AND IRON COMPOUNDS
IN WORKPLACE AIR**

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania związków manganu, niklu i żelaza w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w normie (dla próbki powietrza o objętości 720 l), wynosi:

- 0,017 mg/m³ dla związków manganu we frakcji wdychalnej i 0,0042 mg/m³ we frakcji respirabilnej,
- 0,022 mg/m³ (dla krotności rozcieńczenia próbki $k = 4$) lub 0,01 mg/m³ ($k = 1,82$) dla związków niklu we frakcji wdychalnej,
- 0,35 mg/m³ dla związków żelaza we frakcji wdychalnej i 0,17 mg/m³ we frakcji respirabilnej.

2. Powołania normatywne

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

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

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

1. Scope of method use

This procedure describes the method for determination of manganese, nickel and iron compounds in air at workplaces using flame atomic absorption spectrometry. The method is used during the inspection of sanitary and hygiene conditions.

The lowest concentration that can be determined under air sampling conditions and the measurements described in the standard (for an air sample of 720 l volume) is:

- 0.017 mg/m³ for manganese compounds in the inhalable fraction, and 0.0042 mg/m³ in the respirable fraction,
- 0.022 mg/m³ (for factors of sample dilution $k = 4$), or 0.01 mg/m³ ($k = 1.82$) for nickel compounds in the inhalable fraction,
- 0.35 mg/m³ for iron compounds in the inhalable fraction, and 0.17 mg/m³ in the respirable fraction.

2. Normative references

PN-C-84905:1998 Technical Gases – Dissolved acetylene.

PN-Z-04008-7 Air purity protection – Sampling – Rules for sampling air in the working environment and interpretation of the results.

In order to use this document, the listed documents which have been normatively referred to in whole or in part are required. In the case of dated references, only quoted issue shall apply. In the case of not dated references, the last issue of the listed document (as amended) shall be used.

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim związków manganu, niklu i żelaza – frakcji wdychalnej i respirabilnej. Filtr mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym(V) i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Związki manganu, niklu i żelaza oznaczają się w sporządzonych roztworach jako żelazo, mangan i nikiel metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyc z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Czystość szkła

W analizie należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub z polietylenu. Naczynia należy myć kolejno: roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) (HNO_3) o stężeniu 1 mol/l i wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

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

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen rozpuszczony grupa N 25 wg normy PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy(V), stężony, o ułamku masowym 65%, o gęstości 1,39 g/ml

3. Method principle

The known volume of tested air is passed through a membrane filter in order to deposit manganese, nickel and iron compounds – inhalable and respirable fractions. The filter is mineralised in concentrated nitric acid (V), and the solution for analysis in dilute nitric acid (V) is prepared. Manganese, nickel and iron compounds are determined in the prepared solutions as iron, manganese and nickel using flame atomic absorption spectrometry.

4. General guidelines

4.1. Weighing accuracy

Unless otherwise indicated, the substances used in the analysis should be weighed to the accuracy of 0.0002 g.

4.2. Glass purity

Only laboratory vessels made of borosilicate glass or polyethylene should be used in the analysis. The vessels should be washed sequentially: with a detergent solution, warm water, nitric acid (V) (HNO_3) solution at a concentration of $c = 1$ mol/l and distilled water, and then rinsed multiple times with double distilled or deionised water.

4.3. Handling of dangerous substances

Operations involving the use of concentrated acids should be carried out with personal protective equipment under a well-functioning laboratory fume hood.

After analysis, substances and solutions should be collected in specially designated containers and transferred for disposal to authorised institutions.

5. Reagents, solutions and materials

During the analysis, if no other requirements are available, substances with purity of at least the analytical grade should be used, and double distilled or deionised water, hereinafter referred to as water, should be used for the preparation of all solutions.

5.1. Dissolved acetylene

Use the dissolved acetylene group N 25 according to Standard No. PN-C-84905:1998.

5.2. Nitric acid (V), concentrated, with mass fraction 65%, with density of $\rho = 1.39$ g/ml

5.3. Nitric acid (V), solution at a concentration of $c = 1$ mol/l

- 5.3. Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu 1 mol/l
5.4. Kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu 0,1 mol/l
5.5. Roztwór chlorku lantanu

Stosować roztwór chlorku lantanu przygotowany w następujący sposób: 26,8 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 73,2 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi 10%.

- 5.6. Roztwory wzorcowe podstawowe manganu, niklu i żelaza

Stosować dostępne w handlu roztwory wzorcowe manganu, niklu i żelaza do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml.

- 5.7. Roztwory wzorcowe pośrednie manganu, niklu i żelaza

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego manganu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. W taki sam sposób przygotować oddzielne roztwory pośrednie niklu i żelaza. Stężenie manganu, niklu i żelaza w tak przygotowanych roztworach wynosi 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez 2 tygodnie.

- 5.8. Roztwory wzorcowe robocze manganu, niklu i żelaza

Stosować roztwory mieszane manganu, niklu i żelaza. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 25 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego:

- manganu wg punktu 5.7., w mililitrach: 0,15; 0,25; 0,50; 1,00; 2,50 i 4,00;
- niklu wg punktu 5.7., w mililitrach: 0,20; 0,50; 1,25; 2,50; 3,75 i 5,00;
- żelaza wg punktu 5.7., w mililitrach: 0,25; 0,5; 1,00; 2,50; 5,00 i 7,50.

Następnie do każdej kolby dodać po 2,5 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.5. i 5 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. Uzupełnić zawartość każdej kolby do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać.

Stężenia manganu w tak przygotowanych roztworach wynoszą kolejno: 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00 i 8,00 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Stężenia niklu w tak przygotowanych roztworach wynoszą kolejno: 0,40; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 i 10,00 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

- 5.4. Nitric acid (V), solution at a concentration of $c = 0.1 \text{ mol/l}$

- 5.5. Lanthanum chloride solution

Use the prepared lanthanum chloride solution in the following manner: Dissolve 26.8 g of $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 73.2 ml of nitric acid (V) solution according to section 5.4. In thus prepared solution, the concentration of lanthanum, expressed in mass fraction, is 10%.

- 5.6. Basic standard solutions of manganese, nickel and iron

Use commercially available standards solutions of manganese, nickel and iron for atomic absorption at a concentration of 1 mg/ml.

- 5.7. Intermediate standard solutions of manganese, nickel and iron

Measure 5 ml of basic standard solution of manganese as per section 5.6. into a 100 ml measuring flask, fill up to the mark with nitric acid (V) solution according to section 5.4. and mix thoroughly. Prepare separate intermediate solutions of nickel and iron in the same way. The concentration of manganese, nickel and iron solutions prepared in such a way is 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

The refrigerated solution remains stable for 2 weeks.

- 5.8. Working standard solutions of manganese, nickel and iron

Use mixed solutions of manganese, nickel and iron. Measure the following volumes of intermediate standard solution into six 25 ml volumetric flasks:

- manganese according to section 5.7., in millilitres: 0.15, 0.25, 0.50, 1.00, 2.50 and 4.00;
- nickel according to section 5.7., in millilitres: 0.20, 0.50, 1.25, 2.50, 3.75 and 5.00;
- iron according to section 5.7., in millilitres: 0.25, 0.5, 1.00, 2.50, 5.00 and 7.50.

Then add 2.5 ml of lanthanum chloride solution in each flask as described in section 5.5. and 5 ml of nitric acid (V) solution according to section 5.3. Fill up each flask to the mark with nitric acid (V) solution according to section 5.4. and mix.

Manganese concentrations in thus prepared solutions are as follows: 0.30, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00 and 8.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Nickel concentrations in thus prepared solutions are as follows: 0.40, 1.00, 2.50, 5.00, 7.50 and 10.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Iron concentrations in thus prepared solutions are as follows: 0.5, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00 and 15.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Stężenia żelaza w tak przygotowanych roztworach wynoszą kolejno: 0,5; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00 i 15,00 µg/ml.

W siódmej kolbie o pojemności 25 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie 2,5 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.5., 5 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i uzupełnienie do kreski zawartości kolby roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Roztwory należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.9. Filtry

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

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Pompa ssąca

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

6.2. Próbniki

Stosować dostępne w handlu próbniaki lub separatory umożliwiające wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej i respirabilnej oznaczanych substancji.

6.3. Spektrometr

Spektrometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania żelaza, manganu i niklu.

W celu zapewnienia wymaganej czułości i precyzji oznaczania żelaza, manganu i niklu należy przyjąć następujące warunki pracy spektrometru:

- długość fali: 279,5 nm przy oznaczaniu manganu, 232,0 nm przy oznaczaniu niklu i 248,3 nm przy oznaczaniu żelaza,
- płomień powietrze-acetylen: ubogi.

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

6.4. Płyta grzewcza

Stosować płytę grzewczą z termoregulacją umożliwiającą utrzymanie na powierzchni temperatury 140 °C.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-07. Frakcja wdychalna – w miejscu

Prepare a zero sample solution in the seventh 25 ml flask by measuring 2.5 ml of lanthanum chloride solution, according to section 5.5., 5 ml of nitric acid (V) solution according to section 5.3. and fill up the flask to the mark with nitric acid (V) solution according to section 5.4.

Solutions should be prepared immediately prior to the analysis.

5.9. Filters

Use 0.80 µm cellulose ester membrane filters.

6. Measuring instruments and auxiliary equipment

Use typical laboratory equipment and the following devices:

6.1. Suction pump

Suction pump for air intake with constant volumetric flow rate in accordance with section 7.

6.2. Samplers

Use commercially available samplers or separators to extract the inhalable and respirable fractions of the determined substances from the air.

6.3. Spectrometer

Atomic absorption spectrometer adapted for air-acetylene flame handling, fitted with a hollow-cathode lamp for determination of iron, manganese and nickel.

In order to ensure the required sensitivity and precision of determination of iron, manganese and nickel, the following spectrometer operating conditions should be adopted:

- wavelength: 279.5 nm for manganese determination, 232.0 nm for nickel determination, and 248.3 nm for iron determination,
- air-acetylene flame: poor.

Other spectrometer operating parameters – lamp current, slot width, measuring area (height above the burner) – should be selected depending on individual spectrometer capabilities.

6.4. Heating plate

Use a heating plate with thermoregulation to keep the temperature of 140 °C on the surface.

7. Collection of air samples

Air samples should be collected in accordance with Standard No. PN-Z-04008-7. Inhalable fraction – at the site of air sampling through the filter according to section 5.9., placed in the inhalable

pobierania próbek powietrza przez filtr wg punktu 5.9. umieszczony w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej wg punktu 6.2. przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza zalecanym przez producenta próbnika, np. 2 l/min. Frakcja respirabilna – jednocześnie w miejscu pobierania próbek powietrza przez filtr wg punktu 5.9. umieszczony w próbniku do pobierania frakcji respirabilnej wg punktu 6.2. przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza zalecanym przez producenta próbnika, np. 2 l/min.

Należy kontrolować proces pobierania próbek, aby nie dopuścić do przeładowania filtrów cząstkami pochłoniętych substancji (co najmniej 1 raz na godzinę).

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych oznaczanego metalu i próbki zerowej wg punktu 5.8., przyjmując ustalone wg punktu 6.3. warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

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

Krzywą wzorcową należy sporządzać bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania poszczególnego metalu.

9. Wykonanie oznaczania

9.1. Wykonanie oznaczenia w próbkach frakcji wdychalnej

Filtr wg punktu 5.9. z pobraną próbką frakcji wdychalnej umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i ogrzewać ostrożnie na płycie grzewczej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania około 0,5 ml pozostałości. Operację powtórzyć, używając 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. Po ostudzeniu dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i zostawić na 30 min. Zawartość przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać.

fraction sampler according to section 6.2., pass up to 720 l of air with the air volumetric flow rate recommended by the sampler manufacturer, e.g. 2 l/min. Respirable fraction – simultaneously at the site of air sampling through the filter according to section 5.9., placed in the respirable fraction sampler according to section 6.2., pass up to 720 l of air with the air volumetric flow rate recommended by the sampler manufacturer, e.g. 2 l/min.

The sampling process must be controlled to prevent the filters from being overloaded with particles of the absorbed substances (at least once per hour).

8. Drawing up a standard curve

Measure three times the absorbance of the working standard solutions of the determined metal and the blank sample according to section 5.8., assuming the spectrometer operating conditions determined in section 6.3. In order to zero the spectrometer, use nitric acid (V) solution according to section 5.4.

Prepare a standard curve using the spectrometer calibration function and the function of computerised collection of analytical data, in accordance with the instructions for use.

The standard curve should be prepared immediately prior to determination of the individual metal.

9. Marking

9.1. Performance of the determination on the samples of inhalable fraction

Place the MCE filter according to section 5.9. with the sample of inhalable fraction collected in a 25 ml beaker, add 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.2., and heat carefully on a heating plate at around 140 °C until evaporating nitrogen oxides and obtaining approx. 0.5 ml of residue. Repeat the operation using 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.2. After cooling, add 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. to a beaker and leave for 30 min. Transfer the contents quantitatively with five or six portions of nitric acid (V) solution according to section 5.4. into a 10 ml volumetric flask, fill up to the mark with nitric acid (V) solution according to section 5.4. and mix.

Wersja obowiązująca do nowelizacji wartości NDS dla niklu i jego związków:

Otrzymany roztwór nr 1 posłuży do przygotowania roztworów do badania nr 1A i nr 1B.

Roztwór nr 1A: Pobrać 2,5 ml roztworu nr 1 i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,5 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. i wymieszać. W uzyskanym roztworze do badania nr 1A oznaczać mangan i nikiel.

Roztwór nr 1B: Pobrać 0,2 ml z roztworu nr 1 i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,96 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. W uzyskanym roztworze nr 1B oznaczać żelazo.

Wersja obowiązująca w okresie przejściowym obowiązywania wartości NDS dla związków niklu – frakcji wdychalnej, wynoszącej 0,1 mg/m³, tj. do 17.01.2025 r.

Otrzymany roztwór nr 1 posłuży do przygotowania roztworów do badania nr 1A, nr 1B i nr 1C.

Roztwór nr 1A: Pobrać 2,5 ml roztworu nr 1 i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,5 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. i wymieszać. W uzyskanym roztworze do badania nr 1A oznaczać mangan.

Roztwór nr 1B: Pobrać 0,2 ml z roztworu nr 1 i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,96 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. W uzyskanym roztworze nr 1B oznaczać żelazo.

Roztwór nr 1C: Pobrać 5,5 ml roztworu nr 1 i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 0,9 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. i wymieszać. W uzyskanym roztworze do badania nr 1C oznaczać nikiel.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego, nieużywa-

Version valid until the amendment of the TLV value for nickel and its compounds:

The obtained solution No. 1 will be used to prepare solutions for testing No. 1A and No. 1B.

Solution No. 1A: Sample 2.5 ml of solution No. 1 and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 1.5 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. and 1 ml of lanthanum chloride solution according to section 5.6., fill up to the mark with nitric acid solution according to section 5.3. and mix. In the obtained solution for testing No. 1A, determine manganese and nickel.

Solution No. 1B: Sample 0.2 ml of solution No. 1 and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 1.96 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. and 1 ml of lanthanum chloride solution according to section 5.6., fill up to the mark with nitric acid (V) solution according to section 5.4. and mix. In the obtained solution No. 1B, determine iron.

Version applicable during the transition period of application of the new TLV value for nickel compounds – inhalable fraction of 0.1 mg/m³, i.e. until 17.01.2025

The obtained solution No. 1 will be used to prepare solutions for testing No. 1A, No. 1B and No. 1C.

Solution No. 1A: Sample 2.5 ml of solution No. 1 and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 1.5 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. and 1 ml of lanthanum chloride solution according to section 5.6., fill up to the mark with nitric acid solution according to section 5.3. and mix. In the obtained solution for testing No. 1A, determine manganese.

Solution No. 1B: Sample 0.2 ml of solution No. 1 and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 1.96 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. and 1 ml of lanthanum chloride solution according to section 5.6., fill up to the mark with nitric acid (V) solution according to section 5.4. and mix. In the obtained solution No. 1B, determine iron.

Solution No. 1C: Sample 5.5 ml of solution No. 1 and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 0.9 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. and 1 ml of lanthanum chloride solution according to section 5.6., fill up to the mark with nitric acid solution according to section 5.3. and mix. In the obtained solution for testing No. 1C, determine nickel.

Simultaneously with mineralisation of filter onto which air sample was collected, perform in an identical manner the mineralisation of pure,

nego filtra i w ten sam sposób jak roztwór do badania przygotować roztwór do próby ślepej.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do próby ślepej, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg Rozdziału 8. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Stężenie metalu w roztworze do badania i roztworze do próby ślepej odczytane z krzywej wzorcowej podawane jest automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie metalu w roztworze do badania przekroczy zakres krzywej wzorcowej, roztwór należy rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i dodać taką objętość roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.5., aby stężenie lantanu było identyczne jak w roztworze do badania. Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania po rozcieńczeniu i odczytać stężenie niklu. Krotność rozcieńczenia roztworu do badania uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg Rozdziału 11.

9.2. Wykonanie oznaczenia w próbkach frakcji respirabilnej

Filtr wg punktu 5.9. z pobraną próbką frakcji respirabilnej umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i ogrzewać ostrożnie na płycie grzewczej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania około 0,5 ml pozostałości. Operację powtórzyć, używając 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. Po ostudzeniu dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i zostawić na 30 min. Zawartość przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. Otrzymany roztwór nr 2 posłuży do oznaczenia manganu oraz do przygotowania roztworu do badania nr 2A.

Roztwór nr 2A: Pobrać 0,4 ml roztworu nr 2 i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, dodać 1,82 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 0,48 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.3. i wymieszać. W uzyskanym roztworze nr 2A oznaczać żelazo.

unused filter and prepare the blank sample solution in the same way as the test solution.

Measure three times the absorbance of the test solution and the blank sample solution, while maintaining the same measurement conditions as when preparing the standard curve according to Chapter 8. In order to zero the spectrometer, use nitric acid (V) solution according to section 5.4.

The concentration of metal in the test solution and in the blank sample solution read from the standard curve is provided automatically.

If the metal concentration determined in the test solution exceeds the range of the standard curve, the solution should be diluted with nitric acid (V) solution according to section 5.4. and add such volume of lanthanum chloride solution as described in section 5.5. to ensure that the concentration of lanthanum is identical to that in the test solution. Measure the absorbance of the test solution after dilution and read the concentration of nickel. Take into account the factor of dilution of the test solution in the calculation of the determination result according to Chapter 11.

9.2. Performing the determination on samples of respirable fraction

Place the MCE filter according to section 5.9. with the sample of respirable fraction collected in a 25 ml beaker, add 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.2., and heat carefully on a heating plate at around 140 °C until evaporating nitrogen oxides and obtaining approx. 0.5 ml of residue. Repeat the operation using 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.2. After cooling, add 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. to a beaker and leave for 30 min. Transfer the contents quantitatively with five or six portions of nitric acid (V) solution according to section 5.4. into a 10 ml volumetric flask, add 1 ml of lanthanum chloride according to section 5.6., fill up to the mark with nitric acid solution (V) according to section 5.4. and mix. The obtained solution No. 2 will be used to determine manganese and to prepare solution for test No. 2A.

Solution No. 2A: Sample 0.4 ml of solution No. 2 and transfer to a 10 ml volumetric flask, add 1.82 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. and 0.48 ml of lanthanum chloride solution according to section 5.6., fill up to the mark with nitric acid solution according to section 5.3. and mix. In the obtained solution No. 2A, determine iron.

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

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do próby ślepej, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg Rozdziału 8. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Stężenie metalu w roztworze do badania i roztworze do próby ślepej odczytane z krzywej wzorcowej podawane jest automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie metalu w roztworze do badania przekroczy zakres krzywej wzorcowej, roztwór należy rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i dodać taką objętość roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.5., aby stężenie lantanu było identyczne jak w roztworze do badania. Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania po rozcieńczeniu i odczytać stężenie niklu. Krotność rozcieńczenia roztworu do badania uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg Rozdziału 11.

10. Sprawdzanie wydajności mineralizacji

Na sześć filtrów wg punktu 5.10. umieszczonych w zlewkach o pojemności 25 ml nanieść po 50 µl roztworu wzorcowego podstawowego manganu, niklu i żelaza wg punktu 5.6. 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 ostrożnie na płycie grzewczej w temperaturze około 140 °C aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania około 0,5 ml pozostałości. Operację powtórzyć, używając 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. Po ostudzeniu dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i zostawić na 30 min. Zawartość przenieść ilościowo pięcioma lub sześcioma porcjami roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. do kolb pomiarowych o pojemności 10 ml, dodać 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. W uzyskanych roztworach oznaczać żelazo, mangan i nikiel.

Simultaneously with mineralisation of filter onto which air sample was collected, perform in an identical manner the mineralisation of pure, unused filter and prepare the blank sample solution in the same way as the test solution.

Measure three times the absorbance of the test solution and the blank sample solution, while maintaining the same measurement conditions as when preparing the standard curve according to Chapter 8. In order to zero the spectrometer, use nitric acid (V) solution according to section 5.4.

The concentration of metal in the test solution and in the blank sample solution read from the standard curve is provided automatically.

If the metal concentration determined in the test solution exceeds the range of the standard curve, the solution should be diluted with nitric acid (V) solution according to section 5.4. and add such volume of lanthanum chloride solution as described in section 5.5. to ensure that the concentration of lanthanum is identical to that in the test solution. Measure the absorbance of the test solution after dilution and read the concentration of nickel. Take into account the factor of dilution of the test solution in the calculation of the determination result according to Chapter 11.

10. Checking mineralisation efficiency

Place 50 µl of the basic standard solution of manganese, nickel and iron according to section 5.6. in each of the six filters according to section 5.10. placed in 25 ml beakers and allow to dry until the following day. Then prepare solutions for mineralisation efficiency testing, i.e. add 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.2. to each beaker and heat carefully on a heating plate at a temperature of about 140 °C until evaporating nitrogen oxide and obtaining approximately 0.5 ml of residue. Repeat the operation using 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.2. After cooling, add 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. to a beaker and leave for 30 min. Transfer the contents quantitatively with five or six portions of nitric acid (V) solution according to section 5.4. into 10 ml volumetric flasks, add 1 ml of lanthanum chloride according to section 5.6., fill up to the mark with nitric acid solution (V) according to section 5.4. and mix. In the obtained solutions, determine iron, manganese and nickel.

Jednocześnie w identyczny sposób jak roztwory do badania wydajności mineralizacji przygotować z czystego filtra roztwór do próby ślepej.

Przygotować także trzy roztwory porównawcze przez odmierzenie bezpośrednio do każdej z kolb o pojemności 10 ml po 50 µl roztworu wzorcowego podstawowego manganu, niklu i żelaza wg punktu 5.6., dodać 2 ml kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i 1 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać.

Wykonać trzykrotny pomiar stężenia manganu, niklu i żelaza w roztworach do badania wydajności mineralizacji, roztworze do próby ślepej oraz roztworach porównawczych, przyjmując ustalone wg Rozdziału 8. warunki pracy spektrometru.

Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Współczynnik wydajności mineralizacji dla każdego metalu (w_m) obliczyć wg wzoru:

Simultaneously prepare a blank sample solution from a clean filter in the same way as solutions for mineralisation efficiency testing.

Also prepare three reference solutions by measuring directly into each 10 ml flask 50 µl of the basic standard solution of manganese, nickel and iron according to section 5.6., add 2 ml of nitric acid (V) according to section 5.3. and 1 ml of lanthanum chloride solution as described in section 5.6., fill up to the mark with nitric acid (V) solution according to section 5.4. and mix.

Perform three measurements of manganese, nickel and iron concentration in solutions for mineralisation efficiency testing, blank sample solution and reference solutions, assuming the spectrometer operating conditions determined in accordance with Chapter 8.

In order to zero the spectrometer, use nitric acid (V) solution according to section 5.4.

Calculate the mineralisation efficiency ratio for each metal (w_m) using the following formula:

$$w_m = \frac{C_m - C_s}{\bar{C}_p} \quad (2)$$

w którym:

C_m – stężenie metalu w roztworze do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na mililitr;

C_s – stężenie metalu w roztworze do próby ślepej, w mikrogramach na mililitr;

C_p – średnie stężenie metalu w roztworze porównawczym, w mikrogramach na mililitr.

where:

C_m – concentration of metal in the solution for mineralisation efficiency testing, in micrograms per millilitre;

C_s – concentration of metal in the blank sample solution, in micrograms per millilitre;

C_p – mean metal concentration in the reference solution, in micrograms per millilitre.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika wydajności mineralizacji metalu (W_m) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości w_m .

Then calculate the average value of the metal mineralisation efficiency factor (W_m) as the arithmetic mean of the obtained w_m values.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie metalu i jego związków (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny osobno dla frakcji wdychalnej i respirabilnej na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_b) \cdot V_1}{V \cdot W_m} \cdot k \quad (3)$$

w którym:

C – stężenie metalu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,

where:

C – concentration of metal in the solution for testing, in micrograms per millilitre,

C_b – stężenie metalu 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 (do 720 l),
 W_m – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji,
 k – krotność rozcieńczenia roztworu do badania odpowiednio:
 $k = 4$ dla frakcji wdychalnej Mn i Ni (roztwór 1A),
 $k = 50$ dla frakcji wdychalnej Fe (roztwór 1B),
 $k = 1,82$ dla frakcji wdychalnej Ni (roztwór 1C), (w okresie przejściowym obowiązywania wartości NDS dla związków niklu – frakcji wdychalnej, wynoszącej $0,1 \text{ mg/m}^3$, tj. do 17.01.2025 r.),
 $k = 1$ dla frakcji respirabilnej Mn (roztwór 2),
 $k = 25$ dla frakcji respirabilnej Fe (roztwór 2A).

C_b – concentration of metal in the blank sample solution, in micrograms per millilitre,
 V_1 – volume of the test solution, in millilitres ($V_1 = 10$ ml),
 V – volume of air passed through the filter, in litres (up to 720 l),
 W_m – average mineralisation efficiency ratio,
 k – factor of dilution of the test solution respectively:
 $k = 4$ for the inhalable fraction of Mn and Ni (solution 1A),
 $k = 50$ for the inhalable fraction of Fe (solution 1B),
 $k = 1.82$ for the inhalable fraction of Ni (solution 1C), (during the transition period of application of the new TLV value for nickel compounds – inhalable fraction of 0.1 mg/m^3 , i.e. until 17.01.2025),
 $k = 1$ for the respirable fraction of Mn (solution 2),
 $k = 25$ for the respirable fraction of Fe (solution 2A).

Adres do korespondencji/Contact details:

dr JOANNA KOWALSKA
e-mail: jokow@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16
POLAND