

OZNACZANIE NIKLU I JEGO ZWIĄZKÓW W ŚRODOWISKU PRACY

DETERMINATION OF NICKEL AND ITS COMPOUNDS
IN A WORKING ENVIRONMENT

Jolanta Surgiewicz

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection – National Research Institute,
Warsaw, Poland
Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemical Aerosols and Biological Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: Nikiel i jego związki w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego zwanym Rozporządzeniem CLP (*Classification, Labeling and Packaging*) zostały sklasyfikowane jako rakotwórcze. Substancje te występują w przemyśle przy produkcji stali i stopów oraz wytwarzaniu powłok ochronnych. W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla niklu i jego związków, wynosząca 0,25 mg/m³, ulegnie obniżeniu do 0,1 mg/m³. Celem tej pracy było opracowanie selektywnej metody oznaczania niklu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy, służącej do oceny narażenia zawodowego, zgodnej z wymaganiami dla procedur oznaczania czynników chemicznych w środowisku pracy. **Materiał i metody:** W badaniach stosowano spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR M (ThermoElectron Corporation, USA) przystosowany do pracy z płomieniem, wyposażony w lampę z katodą węgłową do oznaczania niklu. **Wyniki:** Opracowana metoda oznaczania polega na: pobraniu niklu i jego związków zawartych w powietrzu na filtr membranowy, mineralizacji filtra za pomocą stężonego kwasu azotowego(V) z dodatkiem kwasu chlorowodorowego i oznaczaniu niklu z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Do eliminacji interferencji metali: Fe, Co, Cr i Cu, stosowano bufor lantanowy o stężeniu lantanu 1%. Metoda umożliwia oznaczenie niklu w szerokim zakresie stężeń: 0,25–10,00 µg/ml. Stężenie charakterystyczne oznaczania niklu wyniosło 0,07 µg/ml. Granica jego oznaczalności wyniosła 0,012 µg/ml, a granica wykrywalności – 0,004 µg/ml. Średnia wartość współczynnika odzysku z filtra to 1,00. **Wnioski:** Opracowana metoda oznaczania niklu i jego związków pozwala na selektywne oznaczanie tych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,014–0,56 mg/m³ i 0,007–0,28 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 720 l oraz na oznaczanie tej substancji zarówno od 1/10 do 2 wartości NDS dla obecnie obowiązującej wartości wynoszącej 0,25 mg/m³, jak i dla 2,5 raza niższego normatywu higienicznego proponowanego do roku 2025 jako wiążącej wartości dopuszczalnej w UE. Metoda spełnia wymagania zawarte w normie PN-EN 482. Med. Pr. 2021;72(3):267–281

Słowa kluczowe: narażenie zawodowe, substancja rakotwórcza, stanowisko pracy, analiza powietrza, metoda oznaczania, absorpcyjna spektrometria atomowa

ABSTRACT

Background: Nickel and its compounds have been classified as carcinogenic in a regulation of the European Parliament called the CLP Regulation (Classification, Labeling and Packaging). This substance is found in industry in the production of steel and alloys, and in the production of protective coatings. In Poland, the value of the maximum allowable concentration (MAC) for nickel and its compounds, amounting to 0.25 mg/m³, will be reduced to 0.1 mg/m³. The aim of the study was to develop a selective method for the determination of nickel and its compounds in the air at workplaces, used to assess occupational exposure and compliant with the requirements for procedures of determining chemical factors in the work environment. **Material and Methods:** The atomic absorption spectrometer SOLAAR M (ThermoElectron Corporation, USA) was used in the research. **Results:** The developed determination method consists in sampling nickel and its compounds contained in the air onto a membrane filter, followed by filter mineralization with concentrated acid and the determination of nickel with the use of atomic absorption spectrometry. A 1% lanthanum buffer was used to eliminate the Fe, Co, Cr and Cu interference. The method enables the determination of nickel in a wide concentration range of 0.25–10.00 µg/ml. The characteristic concentration for the determination of nickel was 0.07 µg/ml. The limit of quantification was 0.012 µg/ml and the limit of detection was 0.004 µg/ml. The average value of the filter recovery coefficient is 1.00. **Conclusions:** The developed method for the determination of nickel and its compounds allows for a selective determination of this substance in the air at workplaces in the concentration range of 0.014–0.56 mg/m³ and 0.007–0.28 mg/m³ for an air sample with a volume of 720 l. It allows for the determination of this substance from 1/10 to 2 MAC values for the current mandatory value of 0.25 mg/m³ as well as for the 2.5 times lower hygienic standard proposed to be introduced by 2025 as binding limit value in the EU. The method meets the requirements of PN-EN 482. Med Pr. 2021;72(3):267–81

Key words: occupational exposure, carcinogen, workplace, air analysis, determination method, atomic absorption spectrometry

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Jolanta Surgiewicz, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: josur@ciop.pl
Nadesłano: 13 grudnia 2019, zatwierdzono: 28 stycznia 2021

WSTĘP

Nikiel (CAS 7440-02-0) należy do VIII grupy pobocznej (niklowce), jest pierwiastkiem przejściowym. Liczba atomowa niklu wynosi 28, a masa atomowa – 58,69. Temperatura topnienia niklu wynosi 1453°C, wrzenia – 2732°C, a gęstość – 8,9 g/cm³. Nikiel jest błyszczącym, srebrzystobiałym, kowalnym metalem krystalizującym w układzie heksagonalnym. Do temperatury 363°C jest ferromagnetykiem. W temperaturze pokojowej jest metalem stabilnym. W związkach nikiel najczęściej występuje na +2 stopniu utlenienia, w związkach kompleksowych – głównie na stopniach utlenienia +1, +3 i +4. Do najważniejszych związków niklu należą: tlenek NiO, wodorotlenek niklu Ni(OH)₂, siarczek niklu (NiS), halogenki: NiF₂, NiCl₂, NiBr₂, NiJ₂, azotan niklu Ni(NO₃)₂ i siarczan niklu NiSO₄.

Nikiel jest stosowany do produkcji stopów żelaznych (ok. 44% światowej produkcji niklu) i innych stopów niezłaznych oraz superstopów o wysokiej odporności na korozję i temperaturę, o dużej twardości i wytrzymałości, używanych w przemyśle okrętowym, chemicznym, petrochemicznym i elektrochemicznym (ok. 32% światowej produkcji niklu). Omawiany pierwiastek używany jest również do wytwarzania powłok ochronnych i antykorozyjnych (ok. 20% światowej produkcji niklu), a także w przemyśle szklarskim i ceramicznym jako barwnik. Silnie rozdrobniony jest stosowany jako katalizator w procesie uwodorniania olejów. Służy ponadto do wyrobu elektrod, baterii niklowo-kadmowych oraz ferrytów (ok. 4% światowej produkcji niklu stanowią inne zastosowania) [1,2]. W Europie głównym i bardzo ważnym sposobem wykorzystania niklu jest produkcja stali nierdzewnej (61%); inne stopy na bazie niklu stanowią 9–12%, pokrywanie powierzchni to ok. 7% użytkowania, a odlewnictwo – ok. 5% [3].

W przemyśle, oprócz narażenia na nikiel przy produkcji stopów, występuje narażenie na związki niklu, wśród których najczęściej stosowane są tlenek niklu(II), tlenek niklu(IV) i siarczek niklu(II) oraz siarczan niklu(IV), chlorek niklu(II) i azotan niklu(II).

W Polsce, według danych z Instytutu Medycyny Pracy (IMP) z 2016 r., związki niklu stosowane są w ponad 300 zakładach pracy, w których liczba narażonych na te związki to ok. 6 tys. osób. Narażenie to występuje w zakładach produkujących: środki transportu lub części do nich, instalacje przemysłowe, kotły, zbiorniki, elementy konstrukcyjno-budowlane, detale metalowe do mebli i odzieży oraz materiały reklamowe, a także w zakładach działających w obszarach serwisowania i konserwacji instalacji przemysłowych i komunalnych, maszyn i urządzeń, zajmujących się obróbką powierzchni elementów metalowych, np. galwanizacją, oksydowaniem, natryskiwaniami powierzchni metalicznych, lakierowaniem i malowaniem proszkowym [4].

Nikiel działa toksycznie na organizm człowieka. W postaci pyłu jest substancją drażniącą, w postaci metalicznej i w stopach – uczulającą, przypuszczalnie rakotwórczą. Związki niklu wykazują także działanie rakotwórcze, uczulające, drażniące i żrące. Ponadto metal ten działa mutagennie i teratogennie.

Zagrożenie zdrowia pracowników przemysłu następuje głównie wskutek działania niklu na układ oddechowy, podczas wdychania aerozoli niklu i jego związków, co wywołuje działanie alergizujące i zwiększa ryzyko rozwoju chorób nowotworowych, głównie nosa i płuc. W warunkach przewlekłego narażenia inhalacyjnego nikiel powoduje powstanie zmian płucnych, astmy, ograniczeń funkcji układu oddechowego oraz zwłóknień. Długotrwałe narażenie na sole niklu może wywoływać nieżyt nosa, perforację przegrody nosowej oraz zapalenie zatok. Przyczynia się do dermatoz kontaktowych, osłabienia układu odpornościowego. Może powodować również skutki nefrotoksyczne, hepatotoksyczne oraz kancerogenne [5].

Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady Wspólnoty Europejskiej (WE) nr 1272/2008 zwanym Rozporządzeniem CLP (*Classification, Labelling and Packaging*) [6] ze względu zagrożenie dla zdrowia ludzi nikiel – w postaci proszku, o średnicy ziaren <1 mm – został sklasyfikowany jako substancja wykazująca działanie: rakotwórcze, kategoria 2 (Carc. 2); uczulające na

skórę, kategoria 1 (Skin sens. 1); działanie toksyczne na narządy docelowe – powtarzane narażenie, kategoria 1 (STOT RE 1), i został uznany jako substancja niebezpieczna dla środowiska wodnego, kategoria 3 (Aquatic chronic 3).

Substancji tej przypisano zwroty wskazujące na następujący rodzaj zagrożenia:

- H351: podejrzewa się, że powoduje raka,
- H317: może powodować reakcję alergiczną skóry,
- H372: powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie,
- H412: działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Związki niklu sklasyfikowane w kategorii 1A (Carc. 1A) jako substancje wykazujące działanie rakotwórcze dla ludzi to: tlenek niklu(II) (11099-02-8), tlenek niklu(IV) (12035-36-8) i siarczek niklu(II) (11113-75-0). Siarczek niklu sklasyfikowano dodatkowo (oprócz Carc. 1A) jako substancję mutagenną, kategorii 2 (Muta. 2), a siarczan niklu(IV) (7786-81-4) (oprócz Carc. 1A) – jako substancję wpływającą na rozrodczość, kategorii 1B (Repr. 1B) i mutagenną, kategorii 2 (Muta. 2). Inne związki niklu: azotan niklu(II) (13138-45-9) i chlorek niklu(II) (7791-20-0) nie zostały sklasyfikowane, chociaż w klasyfikacji notyfikowanej zgodnej z kryteriami CLP również uznano je jako: kancerogenne, mutagenne i wpływające na rozrodczość (Carc. 1A, Muta. 2 i Repr. 1B) [7].

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla niklu i jego związków z wyjątkiem tetrakarbonyliku niklu (niklu karbonyliku) – w przeliczeniu na nikiel – wynosi $0,25 \text{ mg/m}^3$ [8]. Wartość ta zmieni się w najbliższym czasie, gdyż zgłoszono projekt dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady zmieniający dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy. Nowa dyrektywa wzmacnia ochronę zdrowia i bezpieczeństwa pracowników w miejscu pracy. Stwierdzono w niej, że dla związków niklu jako spełniających kryteria substancji rakotwórczej (Carc. 1A) należy określić 2 wartości dopuszczalne w odniesieniu do frakcji wdychalnej i respirabilnej związków niklu, odpowiednio: $0,05 \text{ mg/m}^3$ i $0,01 \text{ mg/m}^3$, oraz przypisać notację dotyczącą działania uczulającego na skórę i drogi oddechowe. Jednocześnie przewiduje się wprowadzenie okresu przejściowego – do 17 stycznia 2025 r., w którym wartość dopuszczalna, określona jedynie dla frakcji wdychalnej związków niklu (mierzonych jako nikiel), będzie wynosić $0,1 \text{ mg/m}^3$ [9].

Dotychczas do oznaczania niklu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano metodę zawartą w Polskiej Normie PN-Z-04124-5:2006: Ochrona czystości powietrza – badania zawartości niklu i jego związków – część 5: oznaczanie niklu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej [10,11]. Metoda ta umożliwia oznaczanie niklu i jego związków na poziomie $0,04 \text{ mg/m}^3$, co stanowi ok. 0,2 wartości NDS. W wyniku przeglądu Polskich Norm, przeprowadzonego przez Komitet Techniczny PKN nr 159 ds. zagrożeń chemicznych i pyłowych w środowisku pracy, normę przeznaczono do nowelizacji, gdyż zgodnie z obowiązującymi wytycznymi powinna umożliwiać oznaczanie stężeń substancji chemicznych na stanowiskach pracy w zakresie 0,1–2 wartości NDS [12]. Normę tę zastąpiono normą PN-Z-04502:2019-10 opracowaną na podstawie przedstawionej w tym artykule metody [13].

W niniejszym artykule wprowadzono modyfikację metody oznaczania uwzględniającą zmianę wartości NDS na skutek zaostrożenia międzynarodowych przepisów dotyczących substancji rakotwórczych i mutagennych występujących w środowisku pracy.

W dostępnej literaturze światowej na temat analizy powietrza na stanowiskach pracy i oznaczania niklu oraz jego nieorganicznych związków często wykorzystuje się metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu F-AAS (*flame atomic absorption spectrometry*). Według metody OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) [14] próbkę powietrza pobiera się z wykorzystaniem kasyty uniwersalnej polistyrenowej (37 mm) na filtr membranowy (*mixed cellulose ester* – MCE) z podkładką celulozową, stosując przepływ 2 l/min. Nie stosowano próbniaka do pobierania frakcji wdychalnej [15]. Próbkę mineralizowano z zastosowaniem kwasu azotowego(V) i niewielkiego dodatku kwasu chlorowodorowego, a roztwór do analizy sporządzano w 4-procentowym kwasie azotowym(V). Absorbancję niklu mierzono przy długości fali 232,0 nm, choć w przypadku lampy wielopierwiastkowej zawierającej żelazo sugerowana jest długość fali 352,4 nm. Liniowy zakres krzywej uzyskiwano do stężenia niklu wynoszącego maksymalnie $5 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Czułość metody oznaczania niklu wyniosła $0,15 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Uzyskano granicę wykrywalności niklu na poziomie $0,002 \text{ } \mu\text{g/ml}$, a granicę oznaczania ilościowego – $0,1 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Dla objętości próbki powietrza 480 l granica oznaczania ilościowego niklu i jego związków w powietrzu wyniosła $0,005 \text{ mg/m}^3$. Do metody z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej

(atomic absorption spectrometry – AAS) podobna jest metoda MDHS 42/2 (*Methods for the Determination of Hazardous Substances*). Próbki powietrza wielkości 30 l lub 480 l pobierano na filtr membranowy MCE i oznaczano z wykorzystaniem techniki płomieniowej (F-AAS) lub bezpłomieniowej metody (*electrothermal atomic absorption spectrometry – ET-AAS*). Filtr mineralizowano w roztworze kwasów azotowego(V) i chlorowego(VII) na płycie grzejnej za pomocą mineralizacji mikrofalowej albo po spopieleniu i stopieniu z wodorosiarczanem(VI) potasu. Z wykorzystaniem techniki płomieniowej F-AAS uzyskano granicę oznaczania ilościowego wynoszącą 0,001 mg/m³, a dla techniki bezpłomieniowej AAS – 0,00006 mg/m³ (dla 480 l powietrza) [16].

Do oznaczania niklu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy stosuje się również metodę spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (*inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy – ICP-AES*). Procedury NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) wykorzystujące tę metodę analityczną są uniwersalne i pozwalają na oznaczanie 32 pierwiastków [17–19]. Próbki powietrza do analizy pobiera się na filtr membranowy z estrów celulozy o wielkości porów 0,8 mm lub na filtr z polichloroku winylu (*poly vinyl chloride – PVC*) o wielkości porów 5,0 mm przy przepływie 1–4 l/min. Metody z wykorzystaniem ICP-AES różnią się sposobem przygotowania próbki do analizy, np. za pomocą mineralizacji w kwasie azotowym(V) i chlorowym(VII) na płycie grzejnej lub w wodzie królewskiej czy kwasie chlorowodorowym i azotowym(V) w łaźni wodnej. Metody te pozwalają na uzyskanie granicy oznaczania ilościowego niklu i jego związków od 0,00014 do 0,002 mg/m³ dla objętości pobranego powietrza wynoszącej 480 l.

MATERIAŁ I METODY

W artykule przedstawiono metodę oznaczania niklu i jego związków z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu F-AAS, zgodnie z którą zanieczyszczone niklem i jego związkami powietrze stanowisk pracy przepuszcza się przez filtr membranowy, a następnie uzyskaną próbkę mineralizuje się z użyciem stężonego kwasu azotowego(V) z dodatkiem kwasu chlorowodorowego. Nikiel oznacza się przy długości fali 232,0 nm, w ubogim płomieniu acetylen–powietrze, w roztworze zawierającym bufor lantanowy o stężeniu lantanu 1%. Opracowana

metoda pozwala na oznaczanie niklu i jego związków w powietrzu stanowisk pracy w wymaganym zakresie 0,1–2 wartości NDS.

Odczynniki i materiały

Podczas badań stosowano następujące odczynniki: kwas azotowy stężony 65%, $d = 1,39$ g/ml, Suprapure (Merck, Niemcy), kwas azotowy o stężeniu procentowym objętościowym (v/v) $c(\text{HNO}_3) = 4\%$, kwas chlorowodorowy stężony 30% ($\rho = 1,15$ g/ml) (Merck, Niemcy), nikiel – roztwór wzorcowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 µg/ml (GUM, Polska), nikiel – roztwór o stężeniu 10 µg/ml, nikiel – roztwór o stężeniu 50 µg/ml, wzorcowe robocze niklu o stężeniach: 0,25, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 7,50 i 10,0 µg/ml w roztworze kwasu azotowego(V) o stężeniu 4%, chlorek lantanu ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Merck, Niemcy) – roztwór o stężeniu procentowym masowym (m/m) 10% w przeliczeniu na lantan w roztworze kwasu azotowego(V) o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1$ mol/l.

Badania sprawdzające sposób mineralizacji przeprowadzono z użyciem filtrów membranowych z estrów celulozy (MCE) o średnicy porów: 0,80 mm (SKC, USA) i 0,85 mm (Pragopor 4, Czechy).

Stosowano wodę demineralizowaną o oporności 18,2 MΩ (w temperaturze 25°C) z systemu Milli-Q (Millipore, USA) i używano odczynników o czystości co najmniej „czysty do analizy” (cz.d.a.) oraz naczyń laboratoryjnych wyłącznie ze szkła borowo-krzemowego i polietylenu.

Aparatura i wyposażenie pomocnicze

W badaniach stosowano spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR M (ThermoElectron Corporation, USA) wyposażony w lampę z katodą wnękową (*hollow cathode lamp – HDL*) do oznaczania niklu.

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych (Brand, Niemcy) oraz jednomiarowych pipet ze szkła borowo-krzemowego klasy A (PZH TL S.A., Polska).

Badane próbki mineralizowano na płycie grzejnej (w temperaturze ok. 140°C).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania niklu metodą F-AAS

W metodzie F-AAS oznaczanie niklu i jego związków prowadzono przy długości fali 232,0 nm z wykorzystaniem deuterowej korekcji tła.

Optymalizację parametrów analitycznych, tj. natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny, skład płomie-

nia: przepływ (strumień objętości) paliwa – acetylen, oraz wybór obszaru pomiarowego w płomieniu (wysokość nad palnikiem), przeprowadzono dla próbek niklu w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 4% (v/v) bez buforu spektralnego i zawierających bufor lantanowy.

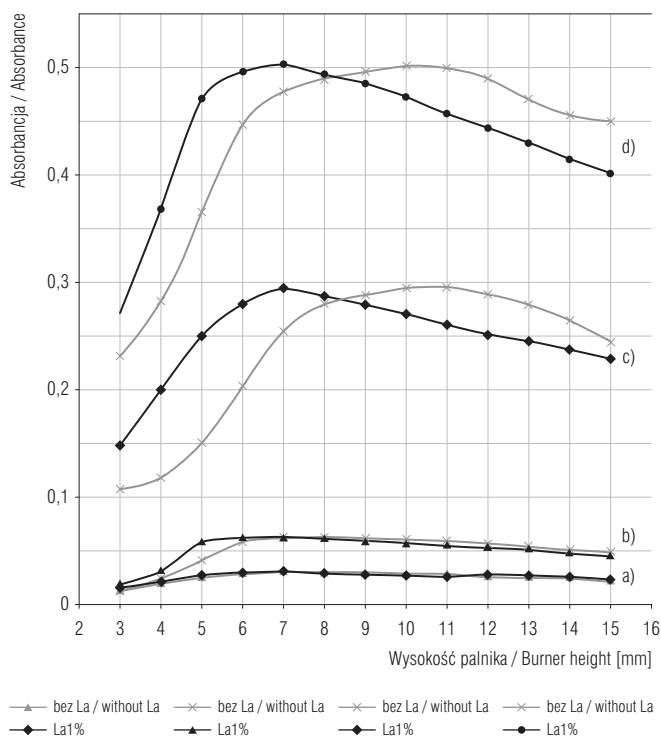
Do analizy stosowano ubogi płomień powietrze–acetylen, w którym przepływ paliwa w stosunku do utleniacza wyznaczono eksperymentalnie.

Przedstawiono badania dotyczące wyboru strefy płomienia, przez którą przechodzi wiązka promieniowania. Wyznaczono zależność absorbancji od wysokości palnika – rozkład atomów w płomieniu – dla 4 poziomów stężeń niklu: 0,5 µg/ml, 1,0 µg/ml, 5,0 µg/ml i 10,0 µg/ml. Dla próbki zawierającej lantan korzystna wysokość nad palnikiem to 7 mm, a dla próbki bez buforu spektralnego – 10,2 mm. Rozkład atomów w ubogim płomieniu acetylen–powietrze, dla próbek sporządzonych do analiz przedstawiono na rycinie 1.

Optymalizacja parametrów instrumentalnych pozwoliła uzyskać najlepszą czułość i precyzję oznaczania niklu w roztworach. Parametry pracy spektrometru stosowane do dalszych badań przedstawiono w tabeli 1.

Wpływ substancji towarzyszących

Metoda analityczna stosowana do oceny narażenia pracowników na stanowiskach pracy w przemyśle musi charakteryzować się selektywnością dla zapewnienia prawidłowego wyniku służącego do porównania z wartością NDS. W próbce powietrza pochodzącej z badanego stanowiska pracy znajdują się wszystkie substancje biorące udział w procesie technologicznym. Z tych względów również w analizie metodą AAS mogą występować inne substancje wpływające na absorbancję, a tym samym na końcowy wynik analizy. Przeprowadzono badania sprawdzające oddziaływanie substancji, które mogą występować wraz z niklem w różnych procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające oprócz niklu także inne pierwiastki: żelazo, kobalt, chrom i miedź, w nadmiarze w stosunku do niklu (o stężeniu 2 µg/ml). Stężenia tych metali w badanych próbkach wynosiły: 0, 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 µg/ml. Badania przeprowadzono dla 3 długości fali: 241,5 nm, 232,0 nm i 252,5 nm. Przy długości fali 232,0 nm obecność żelaza i kobaltu w analizowanej próbce obniża absorbancję niklu o ok. 10%, a obecność miedzi – o mniej więcej 5%. Obecność chromu podwyższa absorbancję niklu o ok. 10%. Największe



Rycina 1. Zależność absorbancji niklu od wysokości palnika uzyskana dla 4 poziomów stężeń niklu: a) 0,5 µg/ml, b) 1,0 µg/ml, c) 5,0 µg/ml, d) 10,0 µg/ml w roztworze 4% (v/v) kwasu azotowego w próbkach bez dodatku La i z dodatkiem La o stężeniu 1% w ubogim płomieniu acetylen–powietrze przy długości fali 232,0 nm
Figure 1. Dependence of nickel absorbance on the burner height, obtained for 4 levels of nickel concentration a) 0.5 µg/ml, b) 1.0 µg/ml, c) 5.0 µg/ml, d) 10.0 µg/ml, in a solution of 4% (v/v) nitric acid in samples without the addition of lanthanum and with the addition of 1% lanthanum, in a lean air–acetylene flame at a wavelength of 232.0 nm

oddziaływania tych pierwiastków obserwowano dla fali o długości 241,5 nm. Najmniejsze oddziaływania, szczególnie żelaza, stwierdzono dla mniej czulej długości fali – 252,5 nm.

Do korekcji oddziaływań zastosowano bufor spektralny, chlorek lantanu, o stężeniu lantanu 0,5% i 1% w badanej próbce. Dodatek buforu lantanowego o większym stężeniu lantanu – 1% (m/m) – skutecznie eliminuje interferencje żelaza, kobaltu, chromu i miedzi występujące przy długości fali równej 232,0 nm (rycina 2). Stwierdzono, że nawet stukrotny nadmiar innych pierwiastków nie wpływa na wynik oznaczania niklu, gdy stosowany jest bufor spektralny o wyższym stężeniu. Również obecność kwasów, np. większych stężeń kwasu azotowego – do 5% (v/v) – nie wpływa na wynik analizy.

Dlatego w opracowanej metodzie zastosowano bufor lantanowy o stężeniu lantanu 1% jako stały dodatek do wszystkich wzorców i próbek.

Tabela 1. Parametry analityczne oznaczania niklu z zastosowaniem płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)
Table 1. Analytical parameters of determining nickel by flame atomic absorption spectrometry (F-AAS)

Parametr Parameter	Dane Data
Długość fali / Wavelength [nm]	232,0
Lampa / Lamp	
rodzaj / type	z katodą wnątkową / hollow cathode lamp
prąd / current [mA]	8,0
Szerokość szczeliny / Slit [nm]	0,2
Korekcja tła / Background correction	deuterowa / deuterium
Płomień / Flame	
rodzaj / type	acetylen-powietrze / acetylene-air
skład / composition	ubogi /lean
Przepływ / Flow rate [l/min]	
powietrza / air	5,0
acetylenu / acetylene	0,9
Wysokość palnika dla roztworu zawierającego lantan 1% (m/m) / Burner height for a solution containing 1% lanthanum (m/m) [mm]	7,0
Bufor spektralny / Spectral buffer	1% (m/m) La

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego niklu w roztworze analitycznym

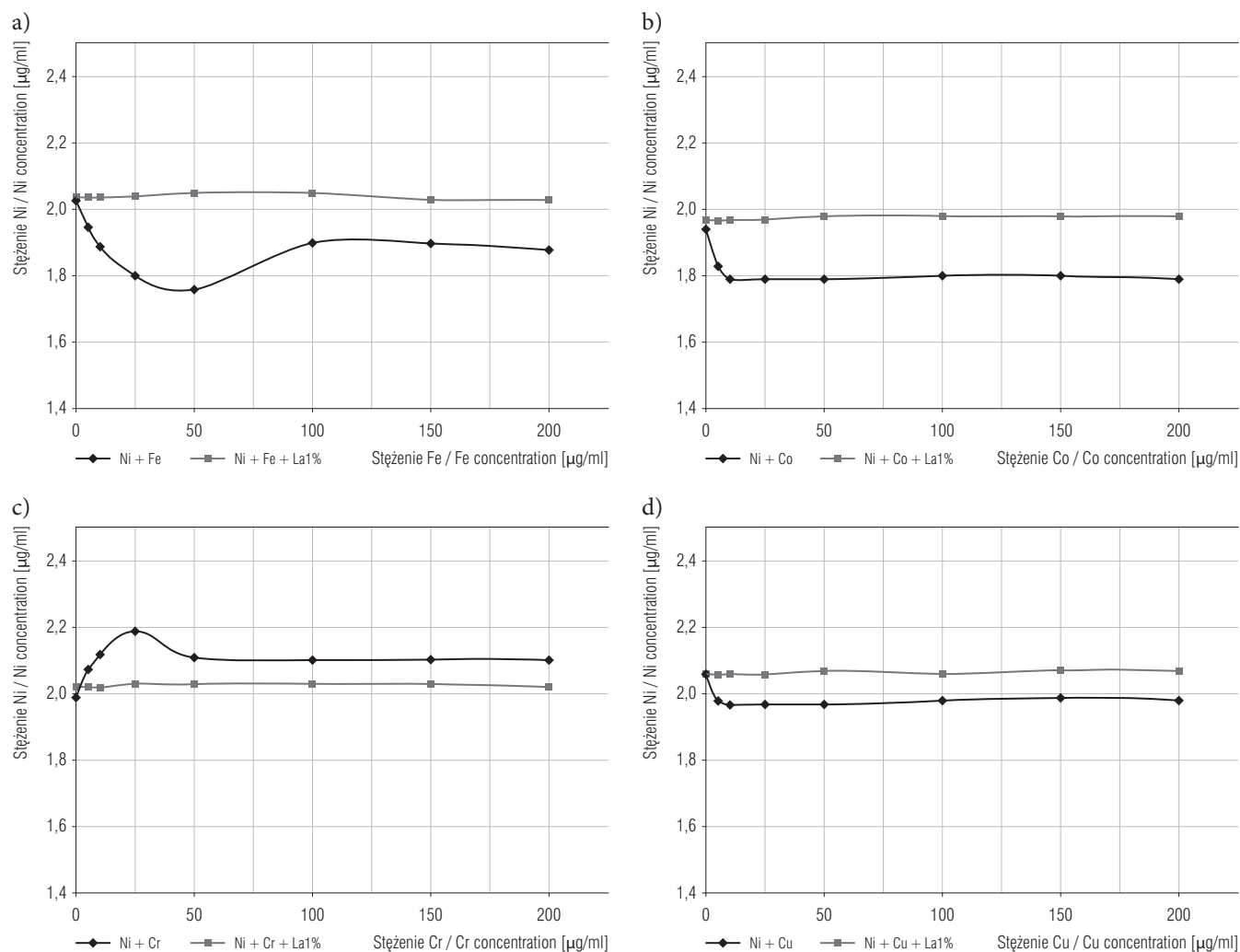
Krzywa wzorcowa opisująca zależność absorbancji od stężenia niklu, uzyskana w wyznaczonych warunkach pracy spektrometru, została opisana funkcją wielomianową 2. stopnia (rycina 3). Dla nieliniowej zależności absorbancji od stężenia niklu granicę oznaczania ilościowego wyznaczono w sposób graficzny – na podstawie zależności współczynnika zmienności absorbancji (*coefficient of variation* – CV) od wielkości absorbancji dla roztworów o bardzo niskich stężeniach niklu w próbkach [20]. W tym celu przygotowano próbki o stężeniach niklu: 0,00, 0,004, 0,008 i 0,016 µg/ml. Dla każdego poziomu stężeń wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji. Wyznaczony współczynnik zmienności CV dla każdego poziomu stężeń dla 10 pomiarów wynosił, odpowiednio: 52,35, 40,97, 11,15 i 2,72%. Wykreślono zależność CV od absorbancji. Na podstawie tej zależności granicę oznaczania ilościowego wyznaczono na poziomie współczynnika zmienności wynoszącego 5%. Stężenie niklu 0,012 µg/ml przyjęto jako granicę oznaczania ilościowego (*limit of quantification* – LOQ) w roztworze zawierającym kwas azotowy 4% (v/v) i lantan o stężeniu 1%.

Granica wykrywalności (*limit of detection* – LOD) niklu w roztworze (wobec zależności LOQ = 3 LOD)

wyniosła 0,004 µg/ml. Wyniki badań do wyznaczania granicy oznaczania ilościowego niklu w analizowanym roztworze umieszczono w tabeli 2.

Krzywa wzorcowa oraz precyzja pomiaru analitycznego

Do wzorcowania aparatu użyto 7 roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach niklu: 0,25, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 7,50 i 10,0 µg/ml, oraz próbki zerowej niezawierającej niklu. Roztwory sporządzono w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 4% (v/v) z buforem lantanowym o stężeniu La w próbce wynoszącym 1%. Oznaczanie niklu wykonywano w podanych wyżej warunkach pracy spektrometru. Do zerowania aparatu używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Wykonano 3 niezależne krzywe wzorcowe i dla każdego stężenia absorbancję mierzono 3-krotnie, wyznaczając względne odchylenie standardowe dla każdego pomiaru. Krzywa wzorcowa w zakresie stężeń 0,25–10,0 µg/ml, opisana funkcją: $y = -0,0012x^2 + 0,0063x - 0,0013$ jest nieliniowa i charakteryzuje się współczynnikiem korelacji $R^2 = 1,0000$ (rycina 3). Współczynnik zmienności absorbancji (CV) dla każdego poziomu stężeń z krzywej wzorcowej: 0,25, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 7,50 i 10,00 µg/ml wyniósł, odpowiednio: 2,80, 3,44, 1,68, 1,43, 1,78, 1,38, a błąd standardowy prognozowanej wartości y dla



Rycina 2. Oddziaływanie a) żelaza, b) kobaltu, c) chromu i d) miedzi, w zakresie stężeń metali 0–200 µg/ml na wynik oznaczenia niklu o stężeniu 2,00 µg/ml (w 4-procentowym kwasie azotowym) w ubogim płomieniu powietrze-acetylen, oraz korekcja tych oddziaływań z zastosowaniem lantanu o stężeniu 1% (m/m)

Figure 2. Interference of a) iron, b) cobalt, c) chromium and d) copper in the metal concentration range of 0–200 µg/ml on the determination of nickel at a concentration of 2.00 µg/ml (in 4% nitric acid) in a lean air-acetylene flame, and correction of these interferences using a 1% lanthanum

każdego x w regresji – 1,23%. Stężenie charakterystyczne oznaczenia niklu, dla którego absorbancja wynosi 0,0044 – 1% absorpcji, wyniosło 0,07 µg/ml.

W celu dokonania oceny precyzji wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po 7 próbek o tym samym stężeniu niklu dla 7 poziomów stężeń krzywej wzorcowej: 0,25, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 7,50 i 10,00 µg/ml. Uzyskane wyniki pomiarów tych stężeń wykazują dobrą powtarzalność. Współczynniki zmienności CV pomiarów wyniosły: 2,74, 2,29, 1,41, 0,97, 1,55, 0,84 i 0,68%. Średnia wartość błędu względnego oznaczeń to 1,16%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

W celu przeprowadzenia oceny dokładności i precyzji wyników oznaczeń niklu wykonano po 7 roztworów próbek o tym samym stężeniu niklu dla 6 poziomów

stężeń niklu z zakresu krzywej wzorcowej: 0,40, 0,80, 1,50, 3,00, 4,00 i 8,00 µg/ml. Współczynniki zmienności CV oznaczonych stężeń wyniosły odpowiednio: 2,83, 1,33, 1,66, 0,71, 1,86 i 0,89%. Średni błąd względny dla danego stężenia i 7 pomiarów wyniósł, odpowiednio: 2,29, 0,97, 1,13, 0,53, 1,43 i 0,75%. Średnia wartość błędu względnego oznaczeń to 1,18%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Zakres oznaczania niklu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy

Przedział pomiarowy oznaczania niklu w roztworze 0,25–10,0 µg/ml dla objętości próbki powietrza 720 l (badanej próbki 10 ml i współczynnika rozcieńczenia próbki $k = 4$) odpowiada zakresowi stężeń niklu

Tabela 2. Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego niklu w etapie analitycznym
Table 2. Determining the limit of quantitative determination of nickel at the analytical stage

Zmienna Variable	Absorbancja Absorbance			
	stężenie niklu nickel concentration 0,000 µg/ml	stężenie niklu nickel concentration 0,004 µg/ml	stężenie niklu nickel concentration 0,0008 µg/ml	stężenie niklu nickel concentration 0,016 µg/ml
Numer pomiaru / Measurement number				
1	-0,0001	0,0007	0,0044	0,0069
2	-0,0011	0,0001	0,0034	0,0069
3	-0,0012	0,0006	0,0040	0,0067
4	-0,0006	0,0007	0,0032	0,0066
5	-0,0011	0,0010	0,0033	0,0067
6	-0,0007	0,0013	0,0032	0,0065
7	-0,0011	0,0009	0,0037	0,0071
8	-0,0002	0,0008	0,0040	0,0069
9	-0,0010	0,0012	0,0036	0,0066
10	-0,0015	0,0009	0,0040	0,0067
Wartość absorbancji / Absorbance value (M±SD)	-0,0009±0,0005	0,0008±0,0003	0,0037±0,0004	0,0068±0,0002
Współczynnik zmienności / Coefficient of variation (CV) [%]	52,35	40,97	11,15	2,72

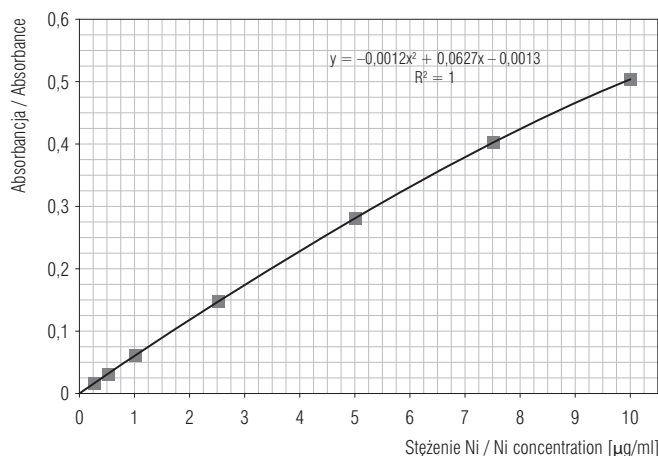
i jego związków w powietrzu w przeliczeniu na nikiel 0,014–0,56 mg/m³, co w odniesieniu do wartości NDS, odpowiednio, stanowi 0,06–2,24 wartości NDS. Zmianę zakresu oznaczania niklu i jego związków w powietrzu umożliwia zastosowanie rozcieńczania roztworu badanej próbki. W obliczeniu zawartości niklu i jego związków w powietrzu należy uwzględnić krotność

rozcieńczania, a precyzję rozcieńczania brać pod uwagę przy wyznaczaniu niepewności pomiarów.

Opisywana metoda pozwala również na oznaczanie niklu i jego związków, gdy wartość NDS ulegnie obniżeniu, według zaleceń nowej dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady zmieniającej dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy [9].

W okresie przejściowym, do 17 stycznia 2025 r., dla wartości normatywu proponowanego na poziomie 0,1 mg/m³ zakres pomiarowy oznaczania niklu w roztworze 0,25–10,0 µg/ml dla objętości próbki powietrza 720 l (badanej próbki 10 ml i współczynnika rozcieńczenia próbki $k = 2$) pozwala na oznaczanie niklu i jego związków w powietrzu w zakresie 0,007–0,28 mg/m³, co stanowi 0,07–2,8 wartości tego normatywu.

Opracowana metoda pozwala na wykonywanie pomiarów z wykorzystaniem dozymetrii indywidualnej [21].



Rycina 3. Zależność absorbancji od stężenia niklu w zakresie 0,25–10,0 µg/ml uzyskana w ubogim płomieniu acetylen–powietrze przy długości fali 232,0 nm

Figure 3. Absorbance dependence on nickel concentration in the range of 0.25–10.0 µg/ml obtained in a lean air–acetylene flame at a wavelength of 232.0 nm

Badanie skuteczności mineralizacji i wyznaczanie współczynnika odzysku z filtra

Próbkę powietrza ze stanowiska pracy, po pobraniu na filtr, przygotowuje się do analizy na drodze minerali-

Tabela 3. Wyniki walidacji parametrów krzywej wzorcowej niklu
Table 3. Results of validation of nickel standard curve parameters

Zmienna Variable	Stężenie niklu ^{a,b} Nickel concentration ^{a,b} [µg/ml]						
	0,25 µg/ml	0,50 µg/ml	1,00 µg/ml	2,50 µg/ml	5,00 µg/ml	7,50 µg/ml	10,00 µg/ml
Numer roztworu / Solution number							
1	0,26	0,48	1,00	2,50	5,00	7,50	10,08
2	0,25	0,49	0,99	2,46	4,93	7,61	10,02
3	0,25	0,51	1,01	2,50	5,05	7,54	10,09
4	0,25	0,49	1,01	2,47	4,94	7,63	9,95
5	0,24	0,51	1,02	2,53	4,94	7,54	10,06
6	0,25	0,49	1,00	2,51	5,00	7,60	10,08
7	0,26	0,50	0,99	2,48	4,81	7,45	9,92
Współczynnik zmienności / Coefficient of variation (CV) [%]	2,74	2,29	1,41	0,97	1,55	0,84	0,68
Błąd względny / Relative error [%]	1,95	1,89	1,14	0,79	1,10	0,67	0,56

^a Średnie wartości oznaczonych stężeń niklu z 3 pomiarów / Average values of 3 determined nickel concentrations.

^b Współczynnik zmienności dla zakresu / Coefficient of variation for the range (CV_r) 1,66%.

Tabela 4. Precyzja oznaczania niklu w roztworach modelowych
Table 4 Precision of nickel determination in model solutions

Zmienna Variable	Stężenie niklu ^{a,b} Nickel concentration ^{a,b} [µg/ml]					
	0,40 µg/ml	0,80 µg/ml	1,50 µg/ml	3,00 µg/ml	4,00 µg/ml	8,00 µg/ml
Numer roztworu / Solution number						
1	0,39	0,79	1,52	2,99	3,99	7,96
2	0,38	0,82	1,56	3,02	4,13	8,04
3	0,40	0,80	1,52	3,00	4,03	7,97
4	0,41	0,80	1,53	3,05	3,90	7,89
5	0,39	0,81	1,48	3,00	4,07	8,06
6	0,38	0,79	1,50	3,00	3,98	8,06
7	0,40	0,80	1,53	2,99	3,97	8,09
Oznaczone stężenie / Determined concentration [µg/ml] (M±SD)	0,39±0,01	0,80±0,01	1,52±0,03	3,01±0,02	4,01±0,07	8,01±0,07
Współczynnik zmienności / Coefficient of variation (CV) [%]	2,83	1,33	1,66	0,71	1,86	0,89
Błąd względny / Relative error [%]	2,29	0,97	1,13	0,53	1,43	0,75

^a Średnie wartości oznaczonych stężeń niklu z 3 pomiarów / Average values of 3 determined nickel concentrations.

^b Współczynnik zmienności dla zakresu / Coefficient of variation for the range (CV_r) 1,70%.

zacji mokrej, a następnie sporządza roztwór do analizy zawierający bufor lantanowy. Badania skuteczności mineralizacji i przygotowania próbki do analizy poprzez wyznaczenie współczynnika odzysku z filtrów przeprowadzono, nanosząc na filtry umieszczone

w zlewkach (25 ml) po 320 µl roztworu niklu o stężeniu 50 µg/ml oraz po 120 i 240 µl roztworu wzorcowego o stężeniu 1 mg/ml niklu. Filtry przykryte bibułą pozostawiano do wyschnięcia w temperaturze ok. 20°C. Dla każdego poziomu stężeń sporządzono po 6 próbek.

Zastosowano sposób mineralizacji zawarty w normie PN-Z-04124-5:2006. Do każdej zlewki dodawano po 5 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewano na płycie grzejnej o temperaturze ok. 140°C do odparowania kwasu i uzyskania pozostałości o objętości ok. 0,5 ml. Operację powtarzano z użyciem 2 ml stężonego kwasu azotowego i po ostudzeniu pozostałości dodawano 2 krople stężonego kwasu chlorowodorowego. Zawartość zlewek przenoszono ilościowo 5–6 porcjami kwasu azotowego o stężeniu 4% do kolb o pojemności 10 ml i uzupełniano tym samym kwasem. Pobierano 2,5 ml roztworu, przenoszono do kolb o pojemności 10 ml, dodawano 1 ml roztworu chlorku lantanu o stężeniu 10% i uzupełniano roztworem kwasu azotowego o stężeniu 4%. Uzyskano po 6 roztworów niklu na 3 poziomach stężeń z zakresu krzywej wzorcowej wynoszące 0,40, 3,00 i 6,00 µg/ml.

Stężenie niklu w roztworach uzyskanych po mineralizacji i w roztworze przygotowanym w ten sam sposób z czystego filtra oznaczano metodą AAS. Roztwory porównawcze (po 3 dla każdego stężenia) do badania wydajności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego niklu, jakie nanoszono na filtry i przygotowywano w identyczny sposób jak roztwory do badania mineralizacji.

Współczynniki odzysku z filtra (w_m) dla niklu w obliczono według wzoru:

$$w_m = \frac{C_m - C_o}{C_p} \quad (1)$$

gdzie:

C_m – stężenie niklu w roztworze do badania wydajności mineralizacji [µg/ml],

C_o – stężenie niklu w roztworze kontrolnym [µg/ml],

$\overline{C_p}$ – średnie stężenie niklu w roztworze porównawczym [µg/ml].

Następnie obliczano średnią wartość współczynników wydajności odzysku dla niklu jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ($\overline{w_m}$).

Wyniki badania skuteczności mineralizacji filtrów z naniesionymi związkami niklu zamieszczono w tabeli 5. Po zastosowaniu podanego sposobu mineralizacji i przygotowania próbki do analizy uzyskano bardzo dobre wartości współczynników odzysku obliczone według wzoru (1). Dla stężeń niklu z zakresu krzywej wzorcowej: 0,40, 3,00 i 6,00 µg/ml stopień odzysku wyniósł, odpowiednio: 0,99, 0,99 i 1,01, a wskaźniki zmienności CV – odpowiednio: 1,39, 1,01 i 0,99%. Średni współczynnik odzysku wyniósł 1,00.

Wynik oznaczania niklu i jego związków w powietrzu

Po mineralizacji filtra, na który pobrano próbkę powietrza, i przygotowaniu roztworu do oznaczania opracowaną metodą z wykorzystaniem AAS stężenie niklu i jego związków w przeliczeniu na nikiel (X) zawarte w badanym powietrzu we frakcji wdychalnej można obliczyć w miligramach na metr sześcienny według wzoru:

$$X = \frac{(C - C_s) \times V_1}{V \times \overline{w_m}} \times k \quad (2)$$

gdzie:

C – stężenie niklu w roztworze do badania [µg/ml],

C_s – stężenie niklu w roztworze do próby ślepej [µg/ml],

V_1 – objętość roztworu do badania [ml] ($V_1 = 10$ ml),

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr [l],

$\overline{w_m}$ – średnia wartość współczynnika odzysku,

k – krotność rozcieńczenia roztworu do badania ($k = 4$ lub $k = 2$).

Uzyskany wynik oznaczania stężenia niklu i jego związków w środowisku pracy według normy PN-EN 482 powinien być jednoznaczny i pozwalać na porównanie z wartością NDS w zakresie 0,1–2 tej wartości, a względna niepewność rozszerzona pomiaru nie powinna przekroczyć wartości granicznych wyznaczonych w tej samej normie.

Dane z walidacji charakterystyki metody oznaczania niklu i jego związków w powietrzu

Opisane badania zostały wykonane w celu opracowania metody i walidacji jej charakterystyki. Walidację przeprowadzono zgodnie z wymaganiami dotyczącymi metod oznaczania czynników chemicznych w środowisku pracy i zgodnie z zaleceniami zawartymi w normach europejskich PN-EN 482 i PN-EN 13890:2010 (zastąpioną obecnie normą PN-EN ISO 21832:2020-10) [12,22,23].

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej SOLAAR M firmy ThermoElectron Corporation przystosowanego do pracy z płomieniem acetylen–powietrze wyposażonego w lampę z katodą węgłową do oznaczania niklu.

Sprawdzono selektywność metody dla podstawowych substancji towarzyszących niklowi w powietrzu na stanowiskach pracy, podano rodzaj i wielkość zakłóceń pochodzących od tych substancji oraz sposób ich eliminacji z wykorzystaniem buforu lantanowego o stężeniu lantanu 1% (m/m).

Tabela 5. Badania skuteczności mineralizacji
Table 5. Studies on the effectiveness of mineralization

Seria próbek Sample series	Oznaczone stężenie ^a Determined concentration ^a [µg/ml]	Współczynnik zmienności Coefficient of variation (CV) [%]	Stężenie roztworu porównawczego ^b Concentration of the reference solution ^b [µg/ml]	Współczynnik wydajności mineralizacji Coefficient of performance mineralization	Współczynnik wydajności mineralizacji Mineralization efficiency coefficient
1A	0,39	3,2	0,40		
1B	0,40	2,4			
1C	0,40	3,0			
1a	0,39	3,0		0,98	0,99
1b	0,40	1,1		1,00	
1c	0,39	2,7		0,98	
1d	0,40	1,2		1,00	
1e	0,40	2,4		1,00	
1f	0,39	0,8		0,98	
2A	2,98	0,9	2,98		
2B	2,97	1,0			
2C	2,98	0,6			
2a	2,94	1,3		0,99	0,99
2b	2,95	0,2		0,99	
2c	2,99	0,6		1,00	
2d	2,93	1,9		0,98	
2e	3,02	0,7		1,01	
2f	2,96	1,4		0,99	
3A	6,04	1,0	6,05		
3B	6,09	0,6			
3C	6,03	0,3			
3a	6,13	1,0		1,01	1,01
3b	5,99	1,1		0,99	
3c	6,15	0,3		1,02	
3d	6,05	0,7		1,00	
3e	6,09	0,9		1,01	
3f	6,04	1,8		1,00	

^a Wartość średnia z 3 pomiarów / Average value of 3 measurements.

^b Wartość średnia dla 3 roztworów / Average value for 3 solutions.

SD dla serii 1, 2, 3 / SD for series 1, 2, 3: 0,01, 0,01, 0,01.

Współczynnik zmienności współczynnika odzysku dla serii 1, 2, 3: / Coefficient of variation (CV) of the recovery rate for series 1, 2, 3: 1,39%, 1,01%, 0,99%.

Współczynnik zmienności dla zakresu: 1,14% / Coefficient of variation for the range (CV_z): 1.14%.

Na podstawie zależności współczynnika zmienności do absorbancji mierzonej dla niskich stężeń niklu wyznaczono LOQ niklu wynoszącą 0,012 µg/ml, a następnie wyznaczono LOD wynoszącą, odpowiednio, 0,004 µg/ml. Precyzja pomiarów absorbancji dla granicy oznaczania ilościowego na poziomie 5% spełnia wymagania normy PN-EN 13890:2010.

Dla zoptymalizowanej metody instrumentalnej F-AAS z atomizacją w płomieniu acetylen–powietrze wyznaczono zakres pomiarowy oznaczania niklu 0,25–10,0 µg/m. Kalibrację wykonano dla 7 roztworów wzorcowych i wyznaczono parametry krzywej kalibracyjnej, która w tak szerokim zakresie stężeń niklu została opisana funkcją kwadratową. Uzyskano dobre

dopasowanie krzywej kalibracji: współczynnik korelacji wynosił: $R^2 = 1,0000$, a błąd standardowy regresji – 1,23%. Obliczona precyzja dla zakresu pomiarowego krzywej kalibracji wyrażona przez współczynnik zmienności (CV) to 1,64%. Precyzja oznaczeń niklu w roztworach modelowych z zakresu krzywej wzorcowej wyrażona przez współczynnik zmienności (CV) wyniosła 1,70%.

Ponadto zbadano skuteczność mineralizacji filtra z naniesionymi próbkami roztworów wzorcowych oraz wyznaczono odzysk z filtra dla 3 poziomów stężeń. Średni współczynnik odzysku wyniósł 1,00.

W celu wyznaczenia względnej niepewności złożonej oraz względnej niepewności rozszerzonej pomiaru niklu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy przeprowadzono identyfikację źródeł niepewności w całym procesie analitycznym. W budżecie niepewności uwzględniono wszystkie rozpoznane losowe i nielosowe niepewności względne etapu pobierania próbek powietrza i niepewności etapu analitycznego według normy PN-EN ISO 21832:2020-10.

W etapie pobierania próbek powietrza uwzględniono składowe związane z niepewnością: przepływomierza ze świadectwa wzorcowania (0,70%, $k = 2$) – składowa niepewności wynosiła 0,35% ($0,70\%/2$), odczytu przepływu na przepływomierzu – składowa niepewności – 0,1%, stabilnością przepływu aspiratora podaną przez producenta (5%) – składowa niepewności – 2,89% ($5\%/√3$) i czasem pobierania próbki 0,29% ($0,5\%/√3$) oraz największą składową niepewności związaną z próbnikiem do pobierania frakcji wdychalnej (wydajnością jej pobierania) – składowa niepewności – 8,51%, w tym kalibracja do pobierania próbek (0,5%), oszacowanie stężenia próbki (4%), odchylenie od pobierania próbki we frakcji wdychalnej (7,5%) według PN-EN ISO 21832:2020, a także z niepewnością związaną z transportem próbek (5%) – składowa niepewności 2,89% ($5\%/√3$). Obliczona względna niepewność etapu pobierania próbki powietrza zawierającej nikiel i jego związki we frakcji wdychalnej na podstawie jej składowych wyniosła 9,45%.

Względną niepewność etapu analitycznego obliczono jako składową następujących elementów: precyzji kalibrowania wyrażonej współczynnikiem zmienności (CV_z) dla zakresu wynoszącego 1,64%, oznaczania roztworów modelowych $CV_z = 2,88\%$ oraz odzysku niklu i jego związków z filtra $CV_z = 1,31\%$, które stanowią największy udział w budżecie niepewności etapu analitycznego. Uwzględniono maksymalny dryft spektrometru o składowej niepewności – 2,89%

($5\%/√3$), ale również jako składowe o małym udziale, takie jak niepewność wzorca ze świadectwa materiału odniesienia podana jako niepewność rozszerzona 0,13% – składowa niepewności wynosi 0,07% ($0,13\%$, $k = 1,91$), stosowanego szkła analitycznego kolb i pipet jednomiarowych i automatycznych, a także rozcieńczania roztworu po mineralizacji. Dla kolb miarowych o współczynniku zmienności odmierzania objętości podanym przez producenta dla objętości 10 ml i 100 ml składowe niepewności wynoszą 0,14% ($0,25\%/√3$) i 0,06% ($0,10\%/√3$), dla pipet jednomiarowych 1 ml i 5 ml składowe niepewności wynoszą 0,46% ($0,80\%/√3$) i 0,17% ($0,30\%/√3$), a dla pipet automatycznych, w zależności od zakresu pipety, dla tych o objętości 50 ml, 100 ml, 500 ml, 1000 ml i 1,50 ml, 2,00 ml, 2,50 ml stosowanych do sporządzania roztworów roboczych, składowe niepewności wynoszą, odpowiednio: 0,17% ($0,30\%/√3$), 0,12% ($0,20\%/√3$), 0,17% ($0,30\%/√3$), 0,12% ($0,20\%/√3$), 0,17% ($0,30\%/√3$), 0,17% ($0,30\%/√3$), a składowa rozcieńczania wynosi 0,23%. Względna niepewność etapu analitycznego oznaczania niklu i jego związków obliczona na podstawie jej składowych wyniosła 3,97%.

Względną niepewność złożoną pomiaru niklu i jego związków, wynoszącą 10,25%, obliczono według wzoru (3) jako sumę ze wszystkich rozpoznanych względnych niepewności etapu pobierania próbek i etapu analitycznego po ich przekształceniu według opisanych zależności z niepewności rozszerzonej deklarowanej przez producentów stosowanego wyposażenia [24].

Względna niepewność złożona pomiaru niklu i jego związków:

$$u_{\text{crel}} = \sqrt{u_{\text{rel}1}^2 + u_{\text{rel}2}^2 + \dots + u_{\text{rel}n}^2} \quad (3)$$

gdzie:

$u_{\text{rel}1}, u_{\text{rel}2}, \dots, u_{\text{rel}n}$ – względne niepewności losowe i nielosowe parametrów etapu pobierania próbek powietrza i etapu analitycznego w [%].

Względną niepewność rozszerzoną wynoszącą 20,50% oznaczania niklu i jego związków obliczono dla współczynnika rozszerzenia $k = 2$ i CI 95% według wzoru (4):

$$U = k \times u_{\text{crel}} \quad (4)$$

Zebrane dane z walidacji charakterystyki metody przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Dane z walidacji charakterystyki metody oznaczania niklu i jego związków
Table 6. Data from the validation of the characteristics of the method of determining nickel and its compounds

Parametr walidacji Validation parameter	Dane Data
Zakres pomiarowy metody oznaczania / Measuring range of the determination method [mg/m ³]	
współczynnik rozcieńczenia / dilution factor ($k = 4$)	0,014–0,56
współczynnik rozcieńczenia / dilution factor ($k = 2$)	0,007–0,28
Najmniejsze stężenie oznaczane w powietrzu / The lowest concentration determined in the air ($k = 2$) [mg/m ³]	0,007
Ilość pobranego powietrza / Air volume sampled [l]	720
Zakres stężeń krzywej wzorcowej / Concentration range of the standard curve [µg/ml]	0,25–10,0
Równanie krzywej wzorcowej / The equation of the standard curve	$y = -0,0012x^2 + 0,0063x - 0,0013$
Współczynnik korelacji / Correlation coefficient	1,0000
Błąd standardowy / Standard error [%]	1,23
Stężenie charakterystyczne (dla 1% absorpcji – 0,0044 absorbancji) / Characteristic concentration (for 1% absorption – 0.0044 absorbance) [µg/ml]	0,07
Granica wykrywalności / Limit of detection [µg/ml]	0,004
Granica oznaczania ilościowego / Limit of quantification [µg/ml]	0,012
Współczynnik odzysku z filtra / Filter recovery coefficient	1,00
Względna niepewność złożona jako suma niepewności względnych powiązanych z etapem pobierania próbki i etapem analitycznym / Combined uncertainty submitted as the sum of relative uncertainties associated with the sampling and analytical stages [%]	10,25
Względna niepewność rozszerzona / Relative expanded uncertainty [%]	20,50

WNIOSKI

Opracowana metoda oznaczania niklu i jego związków zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (F-AAS) pozwala na oznaczanie tej substancji w zakresie 0,1–2 wartości NDS dla obecnej obowiązującej wartości wynoszącej 0,25 mg/m³, a także dla 2,5 raza niższego normatywu higienicznego proponowanego do roku 2025 w UE.

Optymalizacja parametrów analitycznych metody instrumentalnej F-AAS pozwala na oznaczanie niklu w ubogim płomieniu acetylen–powietrze przy długości fali 232,0 nm w szerokim zakresie stężeń 0,25–10,0 µg/ml. Uzyskana krzywa kalibracji opisana funkcją: $y = -0,0012x^2 + 0,0063x - 0,0013$ jest nieliniowa, charakteryzuje się bardzo dobrym współczynnikiem korelacji $R^2 = 1,0000$. Błąd standardowy krzywej kalibracji to 1,23%.

Stężenie charakterystyczne oznaczania niklu w roztworze sporządzonym do analizy wynosi 0,07 µg/ml dla 0,0044 absorbancji.

Interferencje występujące przy oznaczaniu niklu metodą F-AAS są skutecznie eliminowane dodatkiem do

wzorców i próbek buforu lantanowego o stężeniu lantanu 1%. Bufor lantanowy podnosi selektywność metody i koryguje oddziaływania w ilości nawet 100-krotnych nadmiarów metali: żelaza, chromu, kobaltu i miedzi, które mogą występować w przemyśle na badanych stanowiskach pracy.

Sposób mineralizacji filtra membranowego z estrów celulozy, na którym zatrzymuje się nikiel i jego związki, z wykorzystaniem stężonego kwasu azotowego(V) jest odpowiedni do badanych próbek. Dla 3 poziomów stężeń niklu z zakresu krzywej wzorcowej uzyskano średni współczynnik odzysku wynoszący 1,00.

Zakres krzywej wzorcowej niklu pozwala na oznaczanie tego pierwiastka i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy dla objętości pobranej próbki powietrza – 720 l, w przedziale 0,014–0,56 mg/m³, co stanowi 0,06–2,24 wartości NDS.

Opracowana metoda umożliwi również oznaczanie niklu i jego związków, gdy według zaleceń Parlamentu Europejskiego i Rady zmieniającej dyrektywę 2004/37/WE wartość NDS ulegnie obniżeniu. Dla proponowanej wartości normatywu dla frakcji wdychalnej na poziomie 0,1 mg/m³, w okresie przejściowym wprowadzonym przez dyrektywę, zakres pomiarowy oznaczania

niklu w roztworze pozwoli na oznaczanie niklu i jego związków w powietrzu w zakresie 0,007–0,28 mg/m³, co stanowi 0,07–2,8 wartości tego normatywu.

Względna niepewność złożona pomiaru niklu i jego związków wynosząca 10,25% obejmuje składowe losowe i nielosowe etapu pobierania próbek i etapu analitycznego. Obliczona niepewność pomiaru niklu i jego związków uwzględniała niepewność związaną z pobieraniem frakcji wdychalnej aerozolu.

Względna niepewność rozszerzona pomiaru niklu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy wyniosła 20,50% i nie przekroczyła wartości granicznej dla stężeń 8-godzinnych – NDS w zakresie od 0,1-krotności do <0,5-krotności wartości dopuszczalnej wynoszącej ≤50% i dla stężeń 8-godzinnych – NDS w zakresie 0,5–2-krotności wartości dopuszczalnej wynoszącej ≤30%.

Uzyskana względna niepewność rozszerzona pomiaru niklu i jego związków w powietrzu spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur stosowanych do oznaczania czynników chemicznych. Przedstawiona metoda oznaczania może być wykorzystywana do oceny narażenia zawodowego na tę substancję.

Metoda została zapisana w postaci procedury analitycznej zawartej w PN-Z-04502:2019-10, Ochrona czystości powietrza – oznaczanie niklu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Może być stosowana do oceny narażenia na nikiel i jego związki na stanowiskach pracy oraz jest dostosowana do pomiarów stężeń niklu i jego związków na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej.

PIŚMIENNICTWO

1. National Center for Biotechnology Information [Internet]. U.S. National Library of Medicine, United States National Institutes of Health, 2018 [cytowany 1 grudnia 2019]. PubChem. Database. Nickel. Adres: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nickel>
2. Patnaik P.: Handbook of Inorganic Chemicals. Nickel. McGraw-Hill, New York 2002, ss. 605–625
3. EPA, Danish Ministry of the Environment, Survey of nickel metal, Part of the LOUS revie, Environmental project, 2015, No.1723
4. Centralny rejestr danych o narażeniu na substancje chemiczne i ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym i mutagennym. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2016
5. Wnuk M., Szymczyk I., Szadkowska-Stańczyk I., Szymczak W.: Nikiel i jego związki. Wytyczne szacowania ryzyka zdrowotnego dla czynników rakotwórczych. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2000, ss. 37–85
6. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). DzUrz z 2008 r., UE L 353/1
7. European Chemicals Agency [Internet]. Agency, Helsinki 2019 [cytowany 1 grudnia 2019]. Nickel. Adres: <https://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals>.
8. 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 z 2018 r., poz. 1286
9. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (Wniosek) zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy. DzU UE z 2019 r., L 164/23
10. PN-Z-04124-5:2006. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości niklu i jego związków – Cz. 5: Oznaczenie niklu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2006
11. Matczak W.: Nikiel i jego związki: metoda oznaczania. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 2000;3(25):114–119
12. PN-EN 482+A1:2016. Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2016
13. PN-Z-04502:2019-10. Ochrona czystości powietrza – Oznaczenie niklu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2019
14. Occupational Safety and Health Administration (OSHA): Analytical Chemical Method. Method No. ID121. Metal and Metalloid Particulates in Workplace Atmospheres (Atomic Absorption). Division of Physical Measurements and Inorganic Analyses. OSHA Technical Center, Salt Lake City 2002
15. BG Institute for Occupational Safety Health [Internet]. Institute, Sankt Augustin 2019 [cytowany 1 grudnia 2019]. GESTIS, Substance Database Nickel and Nickel inorganic compounds, water-insoluble, BG. Adres: <https://amcaw.ifa.dguv.de/substance/methoden/076-L-Nickel.pdf>

16. Health and Safety Executive [Internet]. Executive, Bootle 2011 [cytowany 1 grudnia 2019]. Methods for the Determination of Hazardous Substances: MDHS 42/2 Nickel and inorganic compounds of nickel in air (except nickel carbonyl). Adres: <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/>
17. National Institute for Occupational Safety and Health: Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP, Method 7300 (Nitric/Perchloric Acid Ashing). Institute, Salt Lake City 2003
18. National Institute for Occupational Safety and Health: Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP, Method 7301 (Aqua Regia Ashing). Institute, Salt Lake City 2003
19. National Institute for Occupational Safety and Health: Manual of analytical methods (NMAM). Elements by ICP, Method 7303 (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion). Institute, Salt Lake City 2003
20. Konieczka P., Namieśnik J., Zygmunt B., Bulska E., Świtaj-Zawadka A., Naganowska A. i wsp.: Ocena i Kontrola Jakości Wyników Analitycznych, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiska (CEEAM). Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2004
21. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
22. PN-EN 13890:2010. Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania metali i metaloidów zawartych w cząstkach zawieszonych w powietrzu – Wymagania i metody badań. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2010
23. PN-EN ISO 21832:2020-10 – wersja angielska Powietrze na stanowiskach pracy – Metale i metaloidy w cząstkach zawieszonych w powietrzu – Wymagania dotyczące oceny procedur pomiarowych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2020
24. Dobecki M.: Walidacja metod pomiarowych i szacowanie niepewności pomiaru czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy. Med. Pr. 2012;63(6):723–732. Adres: http://www.imp.lodz.pl/upload/oficyna/artykuly/pdf/full/2006/mp_6-2012_m_dobecki.pdf