

Aleksandra Maciejewska

WPŁYW INTERFERENCJI SPEKTRALNYCH NA WYNIKI OZNACZEŃ KWARCU METODĄ SPEKTROMETRII W PODCZERWIENI

INFLUENCE OF SPECTRAL INTERFERENCES ON THE RESULTS OF QUARTZ DETERMINATION
BY INFRARED SPECTROMETRY

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland
Zakład Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia / Department of Environmental Health Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: Metody oznaczania kwarcu oparte na technice spektrometrii w podczerwieni (Fourier transform infrared spectrometry – FTIR) nie są specyficzne – na otrzymywane wyniki wpływają składniki matrycy, których część jest przyczyną interferencji spektralnych. Celem pracy była ocena wpływu składników pyłów, które podczas oznaczeń z kwarcu powodują z nim interferencje spektralne oraz opracowanie sposobów minimalizowania skutków tych interferencji. **Materiał i metody:** Badania wpływu interferentów na wyniki oznaczeń kwarcu przeprowadzono z użyciem pyłów respirabilnych: kwarcu SRM 1878a, krystalitu SRM 1879a, krzemionki bezpostaciowej syntetycznej (Zeosilu) oraz skaleni – albitu i kaolinitu. Do badań przygotowano 17 mieszanin kwarcu z interferentami w stężeniach 10–90%. Oznaczenia kwarcu prowadzono metodą pastylkową, z bromkiem potasu (KBr) jako nośnikiem. **Wyniki:** W mieszaninach kwarcu z interferentami wyniki jego oznaczeń na podstawie pasm 798–779 cm^{-1} były zawyżone średnio o 10–55%. Wyniki bardziej zbliżone do rzeczywistej zawartości kwarcu – z wyjątkiem mieszanin z kaolinitem – otrzymano, biorąc za podstawę oznaczeń pasmo 695 cm^{-1} . Stwierdzono, że najlepszymi metodami zmniejszającymi wpływ interferencji spektralnych na wyniki oznaczeń kwarcu są: skalowane odejmowanie widm w przypadku występowania skaleni lub kaolinitu, jeśli badania z jego udziałem prowadzono w niespopielonych próbkach, krzywa korekcyjna dla kaolinitu w przypadku badań także niespopielonych próbek, obliczanie zawartości kwarcu na podstawie pasma 695 cm^{-1} w mieszaninach z krystalitem, krzemionką bezpostaciową lub kaolinitem w próbkach spopielonych. **Wnioski:** Przeprowadzone badania wskazują na potrzebę identyfikowania interferencji spektralnych podczas oznaczania krystalicznej krzemionki metodą FTIR oraz konieczność podejmowania działań zmierzających do minimalizowania wpływu tych interferencji na otrzymywane wyniki. Med. Pr. 2015;66(4):497–509

Słowa kluczowe: kwarc, krystaliczna krzemionka, krystalit, interferencje spektralne, metoda FTIR

ABSTRACT

Background: Determination of quartz by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) is not specific: the obtained results are influenced by matrix components, some of which cause spectral interference. The aim of the study was to evaluate the effect of dust components responsible for spectral interference with quartz on the results of its determinations, and to develop methods to minimize the effects of interferences. **Material and Methods:** Investigation of interferent effects were conducted using respirable dusts: quartz SRM 1878a, cristobalite SRM 1879a, synthetic amorphous silica (Zeosil) and feldspar, albite and kaolinite. For the study 17 mixtures with quartz and interferents at concentrations from 10 to 90% were prepared. Determinations of quartz were carried out by the KBr disc method. **Results:** In mixtures of quartz with interferents, the results based on bands 798–779 cm^{-1} were overestimated by 10–55%, while those based on band 695 cm^{-1} were closer to the true content of quartz. It was found that the best methods able to decrease the impact of spectral interference are: scaled subtraction of IR spectra of feldspar or kaolinite analysed in nonashed samples, correction curve for kaolinite also investigated in nonashed samples with quartz-content calculation based on band 695 cm^{-1} in mixtures with cristobalite, amorphous silica or kaolinite in ashed samples. **Conclusions:** The study indicates the need to identify spectral interferences in dust when determining crystalline silica by FT-IR and to take actions to minimize their impact on the obtained results. Med Pr 2015;66(4):497–509

Key words: quartz, crystalline silica, cristobalite, spectral interferences, FTIR method

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Aleksandra Maciejewska, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Zakład Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia, ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: altema@imp.lodz.pl
Nadesłano: 6 marca 2015, zatwierdzono: 29 maja 2015

WSTĘP

Krystaliczna krzemionka występująca w powietrzu na stanowiskach pracy jest etiologicznym czynnikiem rozwoju pylic płuc – pylicy krzemowej i pylicy górników kopalń węgla. Corocznie w Polsce notuje się około 500 nowych przypadków tych chorób, co stanowi ponad 20% wszystkich stwierdzanych chorób zawodowych [1].

Jednym z działań podejmowanych w zakresie ochrony zdrowia pracujących przed skutkami oddziaływania czynników szkodliwych jest systematyczna ocena narażenia. Polega ona na prowadzeniu pomiarów i badań w środowisku pracy oraz odnoszeniu wyników do ustalonych najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS). Badania wykonywane w celu monitorowania narażenia na pyły obejmują oznaczanie w powietrzu stężeń 2 krystalicznych odmian krzemionki – kwarcu i rzadko występującego krystobalitu.

Przygotowywana zmiana wartości i sposobu określenia NDS dla krystalicznej krzemionki [2] łączy się z wprowadzaniem nowych metod jej oznaczania, opartych na technice spektrometrii w podczerwieni (Fourier transform infrared spectrometry – FTIR). Metody te [3–7] nie są specyficzne – na wyniki oznaczeń wpływają niektóre składniki pyłów występujące w próbkach pobranych w środowisku pracy. Główny problem stanowi nakładanie się pasm absorpcji pochodzących od składników matrycy z analitycznymi pasmami absorpcji oznaczanych odmian krystalicznej krzemionki (tj. kwarcu i krystobalitu) lub współwystępowanie w badanych próbkach obu tych form.

W piśmiennictwie jako składniki pyłów powodujące interferencje spektralne z kwarcem w zakresie podczerwieni najczęściej wymieniane są:

- inne odmiany krystalicznej krzemionki – przede wszystkim krystobalitu i bardzo rzadko występującego trydymitu [3,4,8,9];
- krzemionka bezpostaciowa naturalna i syntetyczna [4,5,8,10];
- minerały ilaste – kaolinit, montmorillonit [3–5,8–10];
- skalenie: potasowe – ortoklaz, mikroklin; sodowo-wapniowe – albit, oligoklaz, andezyn, labrador, bytownit, anortyt [3,8,9];
- łyszczyki (miki) – głównie muskowit [3,8–10];
- mullit [9,10].

Krystobalitu w warunkach naturalnych występuje w nielicznych skałach magmowych i meteorytach. W warunkach przemysłowych może powstawać w wyniku termicznych przemian kaolinitu, innych form

krzemionki krystalicznej i krzemionki bezpostaciowej [11]. W środowisku pracy jest obecny w miejscach produkcji i użytkowania wysokotemperaturowych izolacji termicznych, przy produkcji wyrobów ceramicznych oraz przy wytwarzaniu i stosowaniu sorbentów, napełniaczy i materiałów filtracyjnych, przygotowanych na bazie kalcynowanych surowców krzemionkowych, takich jak diatomit i ziemia krzemionkowa.

Krzemionka bezpostaciowa występuje w przyrodzie głównie jako krzemionka biogeniczna, która pochodzi z pancerzyków okrzemek tworzących złoża diatomitu. Wraz z ziemią krzemionkową i syntetyczną amorficzną krzemionką jest stosowana jako surowiec do produkcji:

- materiałów budowlanych, w tym materiałów izolacyjnych, ogniotrwałych, kruszyw, cementów, tynków, klejów, mas asfaltowych;
- napełniaczy, nośników lub dodatków do farb, lakierów, środków ochrony roślin, nawozów sztucznych, gumy, kauczuku, tworzyw sztucznych, papieru, a także wyrobów kosmetycznych, katalizatorów, środków przeciwzbrylających i leków;
- materiałów filtracyjnych i sorbentów [12].

Krzemionka bezpostaciowa występuje w pyłach powstającym podczas wydobywania z naturalnych źródeł diatomitu i ziemi krzemionkowej, produkcji krzemionki syntetycznej oraz produkcji, stosowania i użytkowania materiałów wytworzonych z jej udziałem w budownictwie, przemyśle materiałów budowlanych, chemicznym i papierniczym oraz w rolnictwie.

Minerały ilaste – takie jak kaolinit i montmorillonit – są podstawowym składnikiem skał osadowych, które powstały w wyniku wietrzenia skał zasobnych w glinokrzemiany lub w wyniku przeobrażeń hydrotermalnych. Powszechnie występują również w glebach. W postaci łupków ogniotrwałych towarzyszą pokładowi węgla kamiennego.

Kaolinit tworzy kopalne skały – kaoliny oraz ily, gliny i łupki. Kaolin znajduje zastosowanie jako:

- główny surowiec do produkcji wyrobów ceramicznych, surowiec do produkcji wyrobów ogniotrwałych i izolacyjnych;
- wypełniacz papieru, gumy, farb, nawozów, kosmetyków, leków;
- adsorbent, czynnik odbarwiający i oczyszczający;
- komponent do produkcji sztucznych włókien mineralnych;
- katalizator w rafinacji ropy naftowej i gazu ziemnego;
- składnik płuczki wiertniczej;
- materiał do rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi i produktami ropopochodnymi.

Montmorillonit jest głównym składnikiem bentonitu i ziemi Fullera, które służą jako:

- surowce do produkcji nawozów mineralnych, form odlewniczych i płuczek wiertniczych, kosmetyków;
- środki oczyszczające i odbarwiające do produktów spożywczych, olejów, smarów, gazów i ścieków;
- nośniki, wypełniacze lub stabilizatory nawozów sztucznych, środków ochrony roślin, farb, tynków, klejów, farmaceutyków i kosmetyków;
- podobnie jak kaolin – jako katalizatory, służą do rekultywacji skażonych terenów [13–15].

Zarówno kaolinit, jak i montmorillonit może być składnikiem pyłu w niemal wszystkich gałęziach przemysłu – paliwowo-energetycznym, mineralnym, chemicznym, metalurgicznym, papierniczym, elektromaszynowym, spożywczym i w rolnictwie.

Skalenie to minerały skałotwórcze najczęściej występujące w skorupie ziemskiej. Znajdują się przede wszystkim w skałach magmowych, ale także w skałach metamorficznych, osadowych i glebach. Skalenie są ważnym surowcem używanym do produkcji wyrobów ceramicznych i szkła. Skały takie, jak granity, sjenity, gabra, bazalty, labratoryty są wykorzystywane jako kamień budowlany i dekoracyjny oraz kruszywo budowlane [13,15].

W pyłach środowiska pracy skalenie spotyka się w kamieniołomach, ceramice, budownictwie (także drogowym), kamieniarstwie i hutach szkła.

Muskowit jest najbardziej rozpowszechnionym minerałem z grupy mik (łyszczyków). Należy do głównych minerałów skał magmowych (granitów i granodiorytów), występuje w skałach metamorficznych (szczególnie w łupkach mikowych i gnejsach) oraz wchodzi w skład materiału glebowego. Znajduje zastosowanie jako bardzo dobry izolator elektryczny i termiczny, składnik gumy, farb ognioodpornych, tworzyw sztucznych, lakierów, wyrobów ceramicznych, suchego smaru, papieru i tapet [13]. Pył zawierający muskowit może występować w górnictwie i kamieniarstwie oraz miejscach produkcji materiałów z muskowitem jako jednym ze składników.

Mullit jest bardzo trwałym, chemicznie odpornym minerałem skał zmetamorfizowanych w wysokiej temperaturze, rzadko występującym w warunkach naturalnych. Podobnie jak krystobalit w warunkach przemysłowych powstaje jako produkt termicznych przeobrażeń kaolinitu oraz innych krzemianów zasobnych w glin – silimanitu, dystenu, andaluzytu i cyjanitu. Mullit występuje w porcelanie, niektórych materiałach ogniotrwałych, bywa znajdowany wśród skał

spieczonych podczas podziemnych pożarów węgla kamiennego [16]. W środowisku pracy występuje w pyłach tworzących się w wyniku spalania węgla kamiennego oraz może być składnikiem pyłu powstającego przy produkcji wyrobów porcelanowych i materiałów ogniotrwałych.

Wpływ interferencji spektralnych na wyniki oznaczeń kwarcu metodami FTIR był rzadko analizowany. Szczególnie niewiele jest badań ilościowo oceniających oddziaływanie składników matrycy spotykanej w rzeczywistych pyłach. Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu składników pyłów występujących w środowisku pracy, powodujących interferencje spektralne z kwarcem, na wyniki jego oznaczeń oraz opracowanie sposobów minimalizowania skutków stwierdzanych interferencji.

MATERIAŁ I METODY

Zbiór widm w podczerwieni (infrared – IR) składników pyłów, które powodują interferencje z kwarcem podczas jego oznaczania, przygotowano z udziałem krystobalitu, krzemionki bezpostaciowej syntetycznej, skaleni (mikroklinu, ortoklaz, albitu, oligoklaz i labradoru) oraz kaolinitu, montmorillonitu, muskowitu i syntetycznego mullitu. Wszystkie minerały – z wyjątkiem krystobalitu i krzemionki bezpostaciowej – przed wykonaniem badań ucierano w młynku agatowym. Następnie sporządzono standardowe pastylki z bromkiem potasu jako nośnikiem i zapisano ich widma w pełnym zakresie podstawowej podczerwieni, w funkcji transmitancji i przy rozdzielczości 4 cm^{-1} .

Ilościowe badania wpływu interferencji spektralnych na wyniki oznaczeń kwarcu przeprowadzono z użyciem respirabilnego kwarcu wzorcowego SRM 1878a (prod. National Institute of Standards and Technology – NIST, USA), respirabilnego krystobalitu wzorcowego SRM 1879a prod. NIST, krzemionki bezpostaciowej syntetycznej (Zeosil, prod. Solvey, USA) oraz 2 minerałów: albitu i kaolinitu. Wstępne przygotowanie obu minerałów do badań polegało na ich utarciu w młynku agatowym i wysuszeniu w temperaturze $100\pm 2^\circ\text{C}$. Następnie pyły umieszczano w mikrokomorze, a po ich rozpyleniu pobierano frakcje respirabilne za pomocą aspiratorów Gilian GilAir 5 (prod. Sensidine, USA), połączonych z selektorami wstępnymi (cyklonami), których wloty umieszczono w otworach pokrywy mikrokomory. Pyły respirabilne zbierano na filtry z polichlorku winylu (PVC) o średnicy 25 mm i średnicy porów $5\ \mu\text{m}$

(prod. SKC, USA), zasysając powietrze ze strumieniem objętości odpowiadającym warunkowi pobierania tej frakcji pyłu – 1,9 l/min.

Mieszaniny kwarcu i 4 substancji powodujących z nim interferencje spektralne (krystobalitu, krzemionki bezpostaciowej, kaolinitu i albitu) przygotowano w co najmniej 4 różnych stężeniach, odważając odpowiednie masy składników i dokładnie mieszając w moździerzu agatowym. Próbkę do badań spektrometrycznych o masie 0,20–0,50 mg, w liczbie 5–8 z każdej mieszaniny, sporządzono w postaci standardowych pastylek o średnicy 13 mm z bromkiem potasu jako nośnikiem.

Badania spektrometryczne wykonano, używając spektrometru FTIR firmy Bio-Rad Spectroscopy Division (USA), model FTS 3000MX Excalibur z komputerem i programem sterowania i zbierania danych (Merlin 2.0), przy następujących warunkach pomiarów – rozdzielczość: 4 cm^{-1} i 32 uśrednione skany.

Oznaczenia zawartości kwarcu i krystobalitu w badanych próbkach prowadzono zgodnie z metodą podaną w innej publikacji [6].

W celu ograniczenia wpływu interferentów na wyniki oznaczeń krystalicznej krzemionki zastosowano następujące metody:

- obliczanie zawartości analitu na podstawie wysokości pasm absorpcji spoza zakresu głównych pasm analitycznych, mieszczących się w przedziale 800–780 cm^{-1} , tj. obliczanie zawartości kwarcu w oparciu o wysokość pasma 695 cm^{-1} , a krystobalitu – o wysokość pasma 621 cm^{-1} [3,9,17];
- w przypadku występowania krzemionki bezpostaciowej – wyznaczenie linii podstawowej dubletu 798 i 779 cm^{-1} tak jak dla kwarcu, tj. od punktu odcinającego widmo przy 840 cm^{-1} [4,5];
- jeśli w próbce występował skałen lub kaolinit, a próbka z kaolinitem była badana bez spopielenia – skalowane odejmowanie widma IR interferenta, nazywane również metodą widm różnicowych; współczynnik określający intensywność odejmowanego widma interferenta dobierano na podstawie pasma 914 cm^{-1} dla kaolinitu oraz pasm 650 i 592 cm^{-1} dla albitu [3,8–10,17];
- w przypadku kaolinitu – poza wyżej wymienioną – metodę krzywej korekcyjnej, jeśli badano próbki niespopielane [4,18], i zawężanie linii podstawowej dubletu 798 i 779 cm^{-1} do punktu odcinającego widmo przy 840 cm^{-1} , w przypadku badań próbek spopielenych w 600°C w sposób opisany w metodzie oznaczania kwarcu w pastylkach z bromkiem potasu [6];

- współczynnik kierunkowy krzywej zależności między wysokością pasm absorpcji kaolinitu: 914 i 796 cm^{-1} , niezbędny w metodzie krzywej korekcyjnej, wyznaczono na podstawie pomiarów obu pasm w widmach zarejestrowanych dla 10 standardowych pastylek zawierających ok. 50–500 μg respirabilnego kaolinitu pobranego w mikrokomorze.

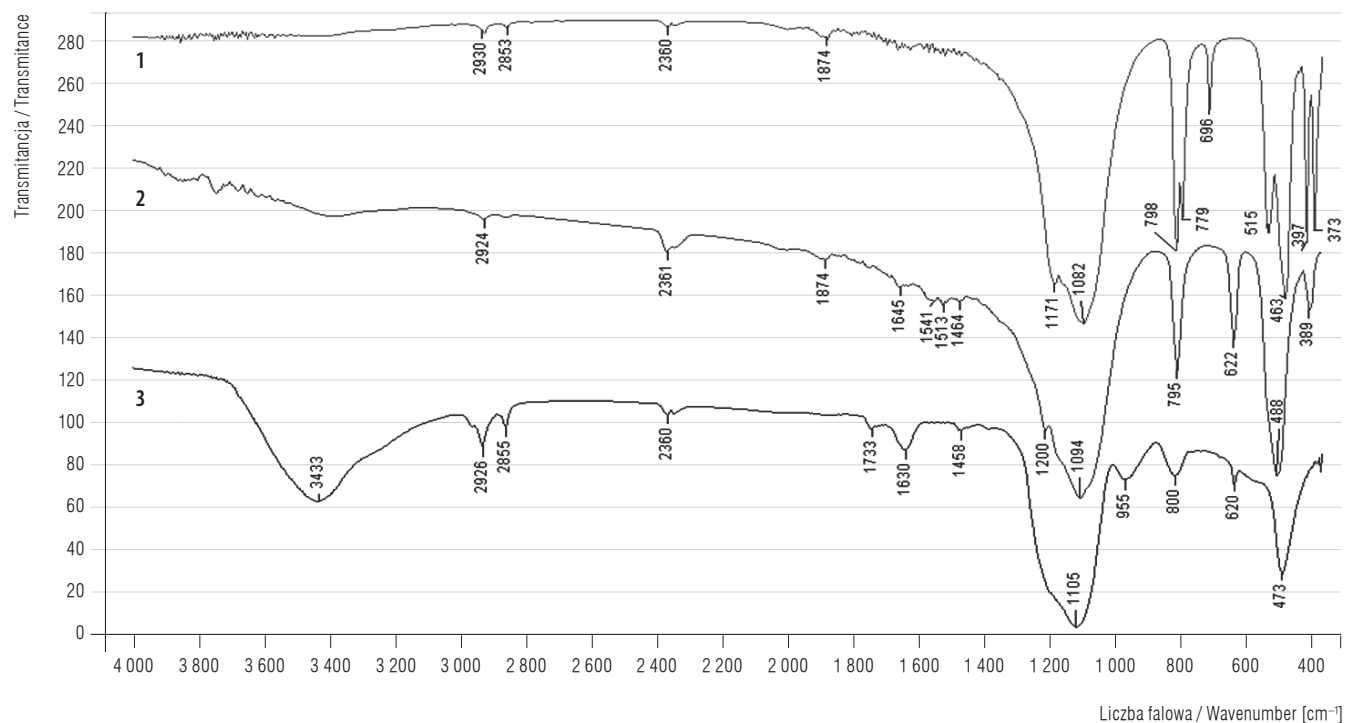
WYNIKI

Widma IR kwarcu, krystobalitu oraz składników matrycy powodujących z nimi interferencje spektralne

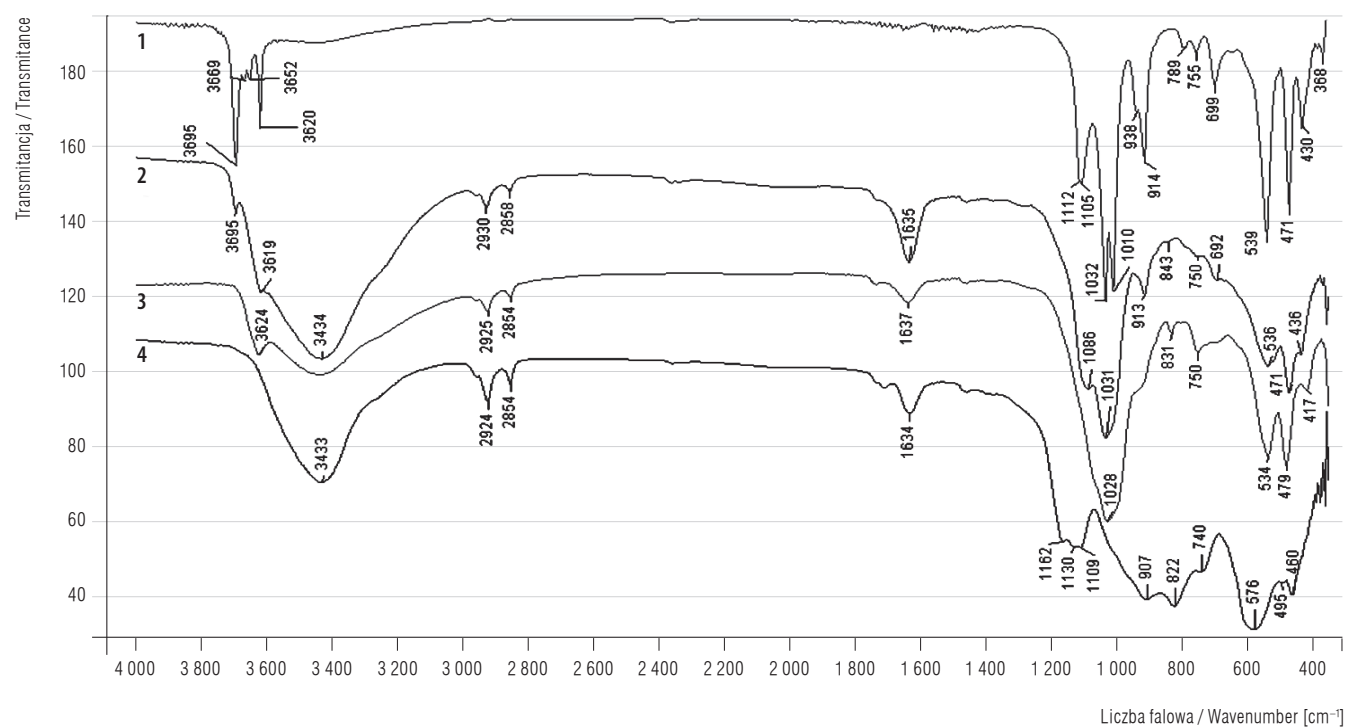
Na rycinach 1–3. przedstawiono widma IR składników pyłów występujących w środowisku pracy i charakteryzujących się występowaniem pasm absorpcji w zakresie 850–750 cm^{-1} , tj. w zakresie występowania podwójnego pasma kwarcu stanowiącego podstawę jego oznaczeń [3–7]. Widma zestawione na rycinach 1. i 2. pokazano w pełnym zakresie podczerwieni podstawowej: 4000–350 cm^{-1} , ponieważ w identyfikacji tej grupy interferentów w badanych próbkach pyłowych – oprócz pasm z przedziału liczb falowych 1200–350 cm^{-1} – użyteczne są pasma z zakresu 3700–3400 cm^{-1} . W przypadku skaleni (ryc. 3) pasma przydatne do potwierdzenia ich obecności w próbkach znajdują się w przedziale 1200–350 cm^{-1} .

Wyniki oznaczeń kwarcu i krystobalitu w ich mieszaninach

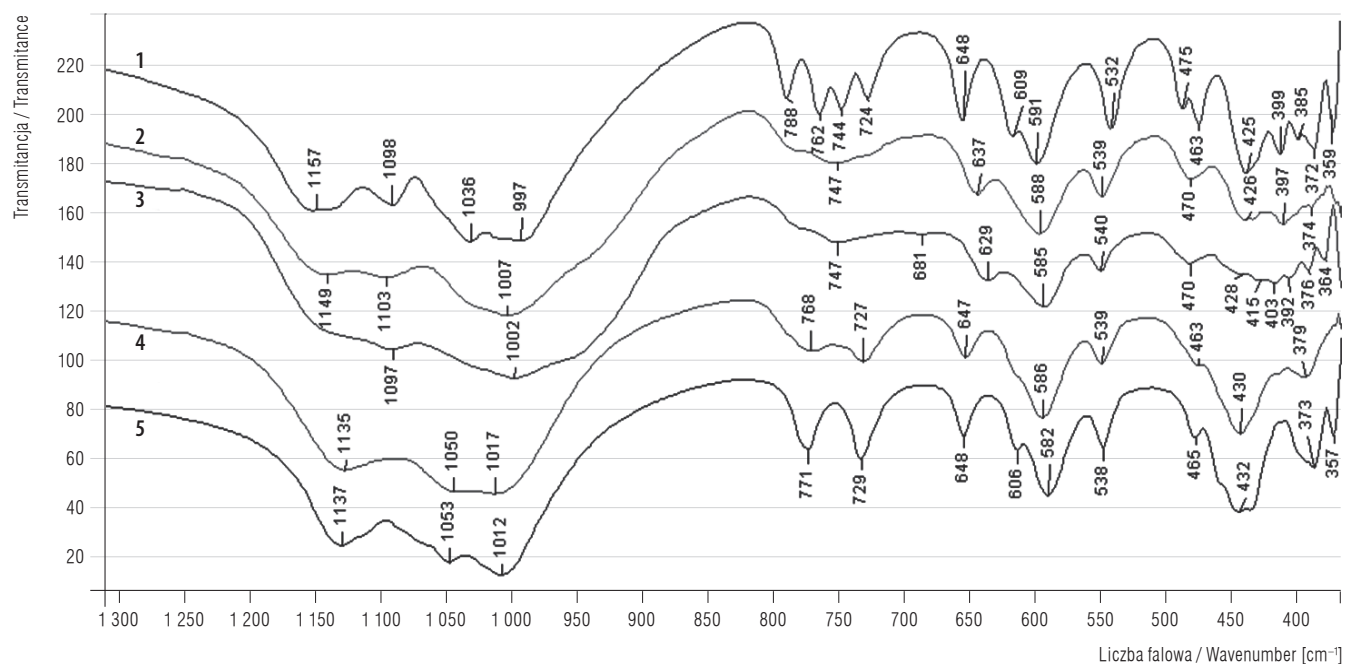
Oznaczenia wymienionych odmian krystalicznej krzemionki przeprowadzono w 5 mieszaninach, które zawierały ok. 10%, 20%, 50%, 80% i 90% każdego ze składników. Wyniki oznaczeń (tab. 1) – uzyskanych na podstawie pomiarów wysokości pasm absorpcji dubletu 798–779 cm^{-1} lub pasma wypadkowego w ich zakresie dla kwarcu oraz pasm 796 i 621 cm^{-1} dla krystobalitu – były w niemal wszystkich przypadkach wyraźnie zawyżone, z wyjątkiem wyników oznaczeń kwarcu w mieszaninie, w której stanowił on 90,6% masy. Poziom wyników bardziej zbliżony do rzeczywistej zawartości kwarcu i krystobalitu otrzymano, biorąc za podstawę obliczeń wysokość pasma kwarcu o niewielkiej intensywności 695 cm^{-1} i jedno pasmo krystobalitu położone przy liczbie falowej 621 cm^{-1} . Na uwagę zasługuje zgodność wyników otrzymanych poprzez komputerowe, proporcjonalne dodawanie widm czystych składników z wynikami uzyskanymi w badaniach rzeczywistych próbek.



Ryc. 1. Widma w podczerwieni (infrared – IR) kwarcu, krystalalitu i krzemionki bezpostaciowej w zakresie liczb falowych 4000–350 cm^{-1}
Fig. 1. Infrared (IR) spectra of quartz, cristobalite and amorphous silica in the wavenumber range of 4000–350 cm^{-1}



Ryc. 2. Widma w podczerwieni (infrared – IR) interferentów: kaolinitu, montmorillonitu, muskowitzu oraz syntetycznego mullitu w zakresie liczb falowych 4000–350 cm^{-1}
Fig. 2. Infrared (IR) spectra of interferents: kaolinite, montmorillonite, muscovite as well as synthetic mullite in the wavenumber range of 4000–350 cm^{-1}



1 – albit / albite, 2 – oligoklaz / oligoclase, 3 – labrador / labrador, 4 – ortoklaz / orthoclase, 5 – mikroklin / microcline.

Ryc. 3. Widma w podczerwieni (infrared – IR) skaleni – 3 plagioklazów [1–3] i 2 skaleni potasowych [4,5] w zakresie liczb falowych 1300–350 cm⁻¹

Fig. 3. Infrared (IR) spectra of feldspars – 3 plagioclases [1–3] and 2 potassium feldspars [4,5] – in the wavenumber range of 1300–350 cm⁻¹

Tabela 1. Zawartość kwarcu i krystobalitu oznaczona w ich mieszaninach
Table 1. The content of quartz and cristobalite determined in their mixtures

Odważona zawartość kwarcu/krystobalitu w 100 mg mieszaniny The weighed content of quartz/cristobalite in 100 mg of the mixture [mg]	Kwarc (w przeliczeniu na 100 mg mieszaniny) Quartz (converted to 100 mg of a mixture)				Krystobalit (w przeliczeniu na 100 mg mieszaniny) Cristobalite (converted to 100 mg of a mixture)					
	pasma absorpcji użyte do obliczeń absorption bands used for the calculation [cm ⁻¹]	obliczony na podstawie dodanych widm IR składników calculated on the basis of the proportion of added IR spectra of components		oznaczony w przygotowanych mieszaninach determined in the prepared mixtures (M±SD ^b)		pasma absorpcji użyte do obliczeń absorption bands used for the calculation [cm ⁻¹]	obliczony na podstawie dodanych widm IR składników calculated on the basis of the proportion of added IR spectra of components		oznaczony w przygotowanych mieszaninach determined in the prepared mixtures (M±SD ^b)	
		wynik result [mg]	odzysk ^a recovery ^a [%]	wynik result [mg]	odzysk ^a recovery ^a [%]		wynik result [mg]	odzysk ^a recovery ^a [%]	wynik result [mg]	odzysk ^a recovery ^a [%]
11,3/88,7	796	60,5	535	60,5±2,8	535±3	796 i / and 621	98,4	111	99,9±4,4	113±5
19,7/80,3	797	63,8	324	65,4±0,33	332±2	797 i / and 621	97,1	121	98,3±4,7	122±6
49,8/50,2	798 i / and 780	77,1	139	77,0±2,1	137±4	798 i / and 621	93,8	187	94,4±2,4	188±5
79,5/20,5	798 i / and 779	90,8	110	90,9±2,8	110±3		91,1	444	91,7±2,8	447±14
90,6/9,4		96,0	105	92,2±3,6	101±4		90,2	959	87,3±3,4	928±36
11,3/88,7	695	11,5	102	10,5±0,6	93±6	621	88,8	100	91,9±3,8	104±4
19,7/80,3		19,6	100	18,5±0,7	94±4		80,3	100	79,8±3,7	99±5
49,8/50,2		49,8	100	48,1±1,1	97±2		50,0	100	51,2±1,4	102±3
79,5/20,5		79,6	100	79,2±2,2	100±3		19,9	097	21,0±0,8	102±4
90,6/9,4		90,9	100	87,9±3,4	97±4		8,8	93	9,8±0,4	104±5

M – średnia / mean, SD – odchylenie standardowe / standard deviation.

^a Stosunek oznaczonej zawartości kwarcu lub krystobalitu do jego rzeczywistej zawartości w przygotowanej mieszaninie, pomnożony przez 100 / The ratio of determined content of quartz or cristobalite to its actual content in the prepared mixture, multiplied by 100, ^b liczba wyników / number of results: 5–8.

Tabela 2. Odzysk sumarycznej zawartości kwarcu i krystobalitu oznaczonych w ich mieszaninach
Table 2. Recovery of the total content of quartz and cristobalite determined in the their mixtures

Odważona zawartość kwarcu/krystobalitu w 100 mg mieszaniny The weighed content of quartz/cristobalite in 100 mg of the mixture [mg]	Odzysk Recovery		
	na podstawie wypadkowego pasma absorpcji w zakresie 798–796 cm ⁻¹ on the basis of the resultant absorption band in the range of 798–796 cm ⁻¹		na podstawie pasma: 695 cm ⁻¹ dla kwarcu i 621 cm ⁻¹ dla krystobalitu based on the band: 695 cm ⁻¹ for quartz and 621 cm ⁻¹ for cristobalite (M±SD ^a)
	z użyciem współczynnika kalibracji dla kwarcu using the calibration factor for quartz (M±SD ^a)	z użyciem współczynnika kalibracji dla krystobalitu using the calibration factor for cristobalite (M±SD ^a)	
11,3/88,7	605±3	108±5	102±4
19,7/80,3	654±3	107±6	98±4
49,8/50,2	770±2	138±4	99±3
79,5/20,5	909±3	162±5	100±3
90,6/9,4	922±4	165±7	98±4

Skróty jak w tabeli 1 / Abbreviations as in Table 1.

Wyniki oznaczeń sumy zawartości obu odmian krystalicznej krzemionki przedstawiono w tabeli 2. Wyniki oznaczeń znacznie różniły się od rzeczywistej zawartości krzemionki w badanych mieszaninach gdyż obliczenia wykonano na podstawie wypadkowego pasma absorpcji 798–796 cm⁻¹, bez względu na zastosowany współczynnik kalibracji – kwarcu lub krystobalitu. Gdy w obliczeniach uwzględniono współczynnik kalibracji dla kwarcu, wyniki oznaczeń były zaniżone do wartości odzysku równej 60%, przy około 11% jego zawartości w mieszaninie. Z kolei kiedy użyto współczynnika kalibracji dla krystobalitu, wyniki były zawyżone, a odzysk osiągnął maksymalną wartość 165%, przy około 9-procentowym udziale tej odmiany krzemionki w mieszaninie. Wartości porównywalne z prawdziwą zawartością sumy obu składników uzyskano, dodając zawartość kwarcu wyliczoną w oparciu o pasmo 695 cm⁻¹ i krystobalitu – w oparciu o pasmo 621 cm⁻¹.

Wyniki oznaczeń kwarcu w mieszaninach z krzemionką bezpostaciową, kaolinitem i albitem

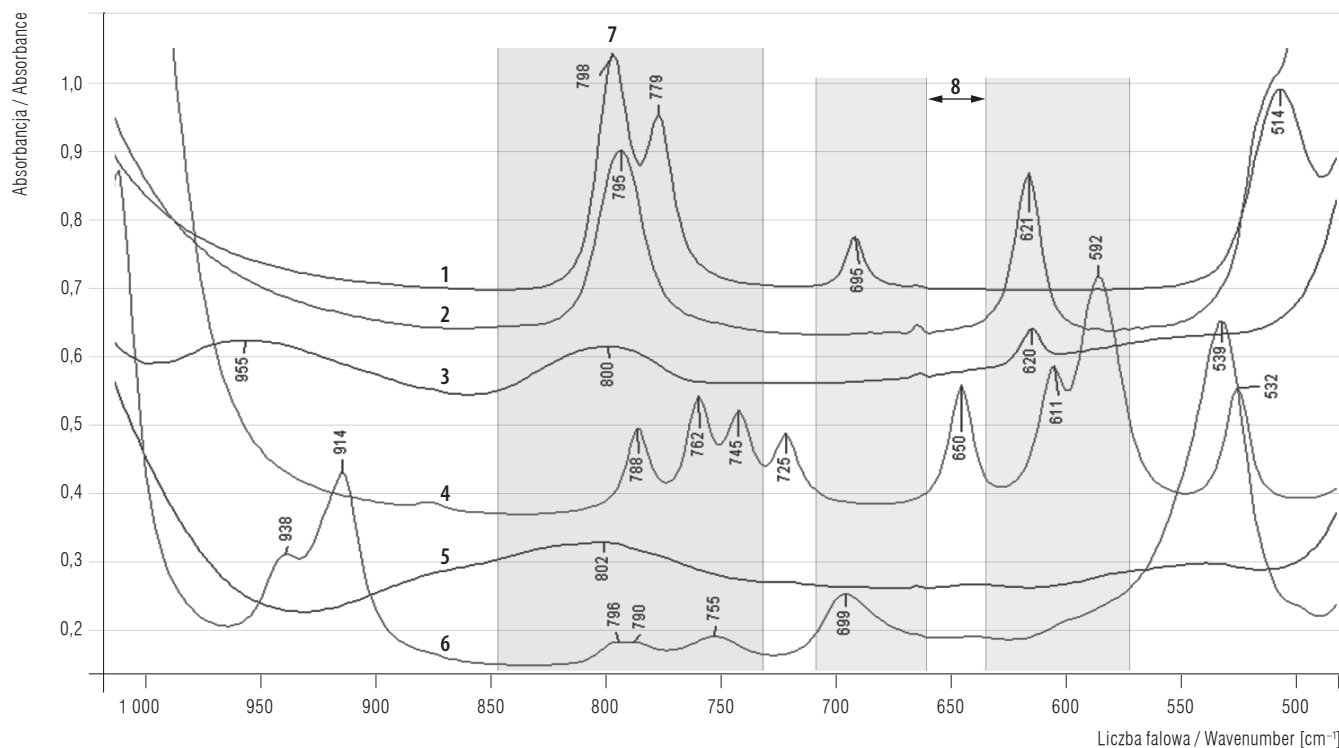
Widma IR kwarcu, krystobalitu i interferentów, których wpływ na wyniki oznaczeń kwarcu analizowano w niniejszej pracy, przedstawiono na rycinie 4. Do zbioru widm dołączono również widmo IR metakaolinitu, powstającego w wyniku przekształcenia kaolinitu w temperaturze około 600°C, w której spopiela się próbki do oznaczeń w pastylkach z KBr. Pozostałe badane składniki matrycy pyłów środowiska pracy, powodujące interferencje z kwarcem, w tej temperaturze nie ulegają zmianom, które mogłyby wpływać na obraz

ich widm w zakresie podczerwieni. Wszystkie ww. widma IR zostały zapisane w funkcji absorbancji, w warunkach rejestrowania widm do ilościowych badań pyłów oraz w zakresie umożliwiającym dokładne pokazanie ich kształtu w granicach występowania pasm analitycznych kwarcu i krystobalitu, tj. 1000–500 cm⁻¹.

Wyniki oznaczeń kwarcu w mieszaninach z krzemionką bezpostaciową, kaolinitem i albitem zamieszczono w tabeli 3. W mieszaninach o równej lub wyższej zawartości krzemionki bezpostaciowej stwierdzono zawyżenie wyników oznaczeń kwarcu – obliczonych na podstawie pasm absorpcji 798 i 779 cm⁻¹ – do maksymalnej wartości odzysku 250%, przy zawartości kwarcu 9,3%. Niewystarczające okazało się ograniczenie błędu oznaczenia, który wynikał z nałożenia na analityczne pasma kwarcu szerokiego pasma krzemionki bezpostaciowej przez przesunięcie punktu wyznaczającego linię podstawową dubletu po stronie wyższych wartości liczby falowej do punktu odcinającego widmo przy długości fali, przy której zwykle występuje minimum absorpcji pasma kwarcowego 798 cm⁻¹ (tj. około 840 cm⁻¹).

Otrzymane wyniki nadal pozostawały zawyżone, choć odzysk zmniejszył swoją najwyższą wartość do 199%. Wyniki oznaczeń wykonanych w tych samych mieszaninach, ale na podstawie pasma 695 cm⁻¹, wykazały odwrotną tendencję. Wyniki były zaniżone w niewielkim stopniu – minimalny odzysk wyniósł 89%, przy 9,3% zawartości analitu.

Wyniki oznaczeń kwarcu przy współwystępowaniu w próbkach jednego ze skaleni – albitu – były wyższe lub niższe od rzeczywistej zawartości, w zależności od pa-



1 – kwarc / quartz, 2 – krystalalit / cristobalite, 3 – krzemionka bezpostaciowa / amorphous silica, 4 – albit / albite, 5 – kaolinit prażony w 600°C w czasie 2 godz. (metakaolinit) / kaolinite calcined at 600°C for 2 h (metakaolinite), 6 – kaolinit / kaolinite, 7 – zakres występowania podstawowych pasm analitycznych kwarcu i krystalalitu / range of occurrence of basic analytical bands of quartz and cristobalite, 8 – zakresy pasm absorpcji kwarcu i krystalalitu, które mogą być również stosowane do badań ilościowych / ranges of the absorption bands of quartz and cristobalite, that can also be used for quantitative studies.

Ryc. 4. Widma w podczerwieni (infrared – IR) kwarcu, krystalalitu i interferentów, których wpływ na wyniki oznaczeń kwarcu był badany, z zaznaczeniem zakresów występowania pasm absorpcji stosowanych do analiz ilościowych

Fig. 4. Infrared (IR) spectra of quartz, cristobalite and interferents, whose influence on the quartz determination results was tested, indicating the presence of absorption bands ranges used for quantitative analysis

sma absorpcji zastosowanego do obliczeń (tab. 3). Kiedy podstawę oznaczeń stanowiły pasma 798 i 779 cm^{-1} , a zawartość kwarcu w próbce wynosiła 30,6%, jego odzysk wyniósł 118%. Przy zawartościach kwarcu poniżej 30% prowadzenie oznaczeń okazało się niemożliwe ze względu na brak pasm absorpcji kwarcu 798 i 779 cm^{-1} w wypadkowym widmie IR mieszaniny.

Wykorzystanie pasma 695 cm^{-1} do oznaczania kwarcu w tych samych mieszaninach skutkowało obniżeniem odzysku do 80%, przy 19% zawartości kwarcu. Efektywnym rozwiązaniem problemu interferencji w przypadku albitu okazało się skalowane odejmowanie jego widma IR. Wówczas we wszystkich mieszaninach, niezależnie od zastosowanego pasma absorpcji, otrzymane wyniki były zbliżone do rzeczywistych zawartości i mieściły się granicach odzysku 95–102%.

Badania mieszanin kwarcu z kaolinitem, przeprowadzone na podstawie wysokości pasma podwójnego 798 i 779 cm^{-1} w niespopielonych próbkach, wykazały wyraźne zawyżanie wyników oznaczeń do wartości odzysku na poziomie 158%, przy około 10% zawar-

tości kwarcu. Oznaczenia na podstawie pasma 695 cm^{-1} nie były prowadzone z powodu występowania przy bardzo zbliżonej liczbie falowej szerokiego i względnie intensywnego pasma kaolinitu 699 cm^{-1} . W korygowaniu wpływu tego interferenta na wyniki oznaczeń kwarcu w pełni sprawdziły się 2 metody – odejmowanie widma IR czynnika zakłócającego i metoda krzywej korekcyjnej. Metoda ta polegała na obliczeniu zawartości kwarcu na podstawie jednego pasma 798 cm^{-1} , po zmniejszeniu jego intensywności o wysokość pasma kaolinitowego z zakresu 796–790 cm^{-1} , którą szacuje się w oparciu o pomiar pasma 914 cm^{-1} i krzywą zależności pasm 914 i 796 cm^{-1} .

Problem interferencji dotyczył także oznaczania kwarcu w próbkach mieszanin z kaolinitem po ich spopieleniu w 600°C, mimo przekształcenia kaolinitu w metakaolinit. Wyniki oznaczeń na podstawie pasma podwójnego były zawyżone do poziomu odzysku 212%, przy 10,8% zawartości analitu. Skrócenie linii podstawowej pasm 798–779 cm^{-1} – analogicznie do przypadku krzemionki bezpostaciowej – zmniejszyło

Tabela 3. Zawartość kwarcu oznaczona w mieszaninach z interferentami – krzemionką bezpostaciową, albitem i kaolinitem
Table 3. The content of quartz determined in the mixtures with interferents – amorphous silica, albite and kaolinite

Interferent	Pasma absorpcji użyte do liczeń w bandach w obliczeniach Absorption bands used in the calculation [cm ⁻¹]	Odwaga zawartość kwarcu w 100 mg mieszaniny Quartz (converted to 100 mg of a mixture)		obliczony na podstawie proporcjonalnie dodanych widm IR kwarcu i interferenta calculated on the basis of spectra of quartz and interferent		bez korekcji wpływu interferenta without correction for the interferent effect		po korekcji wpływu interferenta after correction for the interferent effect		wynik recovery (M±SD) ^b [%]	wynik result (M±SD) ^b [mg]	metoda korekcji wpływu interferenta method of correction of the interferent effect	wynik recovery (M±SD) ^b [%]	wynik result (M±SD) ^b [mg]	odzysk ^a recovery (M±SD) ^b [%]
		wynik result [mg]	odzysk ^a recovery [%]	wynik result [mg]	odzysk ^a recovery [%]	wynik result [mg]	odzysk ^a recovery [%]	wynik result [mg]	odzysk ^a recovery [%]						
Krzemionka bezpostaciowa syntetyczna / Synthetic amorphous silica (Zeosil)	797	9,3	230	21,4	230	23,3±1,1	250±11	23,3±1,1	250±11	18,5±0,8	199±9	zmiana położenia linii podstawowej / change the position of the baseline	18,5±0,8	199±9	199±9
	798 i / and 779	20,8	145	30,2	145	32,1±1,8	154±8	32,1±1,8	154±8	27,9±1,6	134±8		27,9±1,6	134±8	
		50,1	112	56,2	112	56,5±3,0	113±6	56,5±3,0	113±6	53,8±2,8	107±6		53,8±2,8	107±6	
	695	79,9	103	82,7	103	82,1±2,6	103±3	82,1±2,6	103±3						
		9,3	89	8,2	89	8,3±0,5	89±6	8,3±0,5	89±6						
Albit (skaleń) / Albite (feldspar)	798 i / and 779	20,8	94	19,6	94	20,4±1,6	98±8	20,4±1,6	98±8	19,5±0,8	102±5	skalowane odjęcie widma IR albitu / scaled subtracting of IR spectrum of albite	19,5±0,8	102±5	
		50,1	99	49,5	99	49,4±2,6	99±5	49,4±2,6	99±5						
		79,9	100	79,9	100	80,0±2,2	100±3	80,0±2,2	100±3						
	695	30,6	119	36,3	119	36,0±1,0	118±3	36,0±1,0	118±3	30,1±0,9	98±3		30,1±0,9	98±3	
		48,1	109	52,3	109	52,0±1,2	108±3	52,0±1,2	108±3	48,0±1,1	99±3		48,0±1,1	99±3	
Kaolinit / Kaolinite	798 i / and 779	10,8	161	17,6	161	17,0±0,5 ^d	158±5 ^d	17,0±0,5 ^d	158±5 ^d	10,9±0,4	101±4	krzywa korekcyjna ^c / corrective curve	10,9±0,4	101±4	
		30,6	85	26,0	85	24,5±0,8	80±3	24,5±0,8	80±3	11,2±0,3	104±2	skalowane odjęcie widma IR kaolinitu / scaled subtracting of IR spectrum of kaolinite	11,2±0,3	104±2	
		48,1	90	43,4	90	43,1±1,1	89±3	43,1±1,1	89±3						
		78,7	96	75,4	96	74,2±2,5	94±3	74,2±2,5	94±3						
		10,8	161	17,6	161	17,0±0,5 ^d	158±5 ^d	17,0±0,5 ^d	158±5 ^d						

Tabela 3. Zawartość kwarcu oznaczona w mieszaninach interferentami – krzemionką bezpostaciową, albitem i kaolinitem – cd.
Table 3. The content of quartz determined in the mixtures with interferents – amorphous silica, albite and kaolinite – cont.

Interferent	Pasma absorpcji użyte do liczeń Absorption bands used in the calculation [cm ⁻¹]	Odwaga zawartość kwarcu w 100 mg mieszaniny The weighed content of quartz in 100 mg of the mixture [mg]	obliczony na podstawie proporcjonalnie dodanych widm IR kwarcu i interferenta calculated on the basis of spectra of quartz and interferent		Kwarc (w przeliczeniu na 100 mg mieszaniny) Quartz (converted to 100 mg of a mixture)		wynik result (M±SD) ^b [mg]	odzysk ^a recovery (M±SD) ^b [%]
			wymik result [mg]	odzysk ^a recovery [%]	wynik result (M±SD) ^b [mg]	odzysk ^a recovery (M±SD) ^b [%]		
Kaolinit cd. / Kaolinite cont.	695 798 i / and 779	21,4	28,4	133	22,9±0,7 ^f	212±6 ^f	16,1±0,4	149±4
					11,2±0,3 ^f	104±3 ^f	21,5±0,8	101±4
					28,6±0,9 ^d	134±4 ^d		
695 798 i / and 779	50,0	54,5	109	31,6±1,0 ^f	148±5 ^f	25,8±0,9	121±4	
				20,9±0,6 ^f	98±3 ^f	50,5±1,9	101±4	
				54,8±1,7 ^d	110±3 ^d			51,0±1,8
695 798 i / and 779	80,3	82,4	103	55,8±0,6 ^f	112±1 ^f	53,3±0,6	107±1	
				50,0±0,5 ^f	100±1 ^f	79,5±1,6	99±2	
				81,5±1,7 ^d	102±2 ^d			80,1±1,6

^a Stosunek oznaczonej zawartości kwarcu do jego rzeczywistej zawartości w przygotowanej mieszaninie, pomnożony przez 100 / The ratio of determined content of quartz to its actual content in the prepared mixture, multiplied by 100.

^b Linia podstawowa wprowadzona od punktu odcinającego widmo przy 840 cm⁻¹ / Baseline running from the cut-off point of the spectrum at 840 cm⁻¹.

^d Wynik oznaczenia kwarcu w niespocielonych próbkach / Result of quartz determination in nonashed samples.

^e Wynik oznaczenia kwarcu w niespocielonych próbkach, obliczony na podstawie pasma 798 cm⁻¹, którego wysokość została skorygowana w oparciu o pomiar wysokości pasma 914 cm⁻¹ i krzywą zależności wysokości pasm kaolinitu: 914 cm⁻¹ i 796 cm⁻¹ / Result of quartz determination in nonashed samples, calculated on the basis of band 798 cm⁻¹, whose height was adjusted based on the measurement of band height 914 cm⁻¹ and curve of the height bands of kaolinite 914 cm⁻¹ and 796 cm⁻¹.

^f Wynik oznaczenia kwarcu po spoieleniu próbki w temperaturze 600°C, w czasie 2 godz. / Result of the quartz determination after ashing of the sample at 600°C for 2 h.
 Inne skróty jak w tabeli 1 / Other abbreviations as in Table 1.

różnicę między otrzymaną a rzeczywistą zawartością kwarcu, choć w niewystarczającym stopniu – najwyższa wartość odzysku wyniosła 149%. Najlepszym sposobem uzyskania wartości najmniej obciążonych oddziaływaniem interferenta w spopielenych próbkach okazały się oznaczenia na podstawie pasma 695 cm^{-1} . Odzysk otrzymanych wyników zawierał się w granicach 98–104%.

Podobnie jak w badaniach interferencji między kwarcem a krystalobalitem w badaniach wpływu pozostałych interferentów obserwowano dużą zgodność wyników oznaczeń kwarcu – uzyskanych na podstawie komputerowego, proporcjonalnego dodawania widm IR obu składników – z wynikami oznaczeń przeprowadzonych w przygotowanych próbkach mieszanin.

OMÓWIENIE

Przedstawione w niniejszej pracy widma IR krystalicznych odmian krzemionki i – powodujących z nimi interferencje spektralne – składników współwystępujących w pyłach środowiska pracy są w wysokim stopniu zgodne pod względem kształtu, położenia i intensywności pasm absorpcji z widmami zamieszczonymi w zbiorze van der Marel [19], bibliotece Sadtlera [20] i publikacji Taylora i wsp. [21]. W konsekwencji podany zbiór widm IR, oprócz innych źródeł, może być pomocny w identyfikacji interferentów w próbkach, w których oznaczana jest zawartość krystalicznej krzemionki.

Wyniki przeprowadzonych ilościowych badań dwóch oznaczanych oddzielnie i sumarycznie krystalicznych form krzemionki w ich mieszaninach wykazały występowanie znacznych odchyłeń od rzeczywistych zawartości składników w zależności od przyjętej podstawy obliczeń. Otrzymanych wyników nie można odnieść do innych danych z powodu braku prac z tego zakresu w dostępnym piśmiennictwie. Sprawdzone z dobrym skutkiem sposób obliczania zawartości kwarcu na podstawie mało intensywnego pasma 695 cm^{-1} i krystalobalitu na podstawie pasma 621 cm^{-1} był proponowany przez autorów metod: Narodowego Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH) 7602 [4] i „Metod oznaczania substancji niebezpiecznych” (Methods for the Determination of Hazardous Substances – MDHS 101) [3] oraz przez Fostera i Walkera [9]. Dopuszczona do stosowania w MDHS 101 [3] możliwość obliczania sumy zawartości obu oznaczanych krystalicznych odmian krzemionki, w oparciu o wysokość wypadkowego pasma przy około 800 cm^{-1} ,

jest przyczyną otrzymania wyników obciążonych błędem nawet do 60–65%, przy ok. 10% zawartości jednego ze składników.

Badania mieszanin przygotowanych z udziałem kwarcu i wybranych ze względu na częstość występowania w środowisku pracy 3 interferentów (krzemionki bezpostaciowej, jednego ze skaleni – albitu i kaolinitu) wykazały zawyżanie wyników jego oznaczeń, na podstawie podwójnego pasma analitycznego $798\text{--}779\text{ cm}^{-1}$, średnio o 10% w przypadku albitu i zakresu stężeń kwarcu w mieszaninach 30–80%, 12% w przypadku krzemionki bezpostaciowej i zakresu stężeń kwarcu 20–80%, a 26% w przypadku kaolinitu i zawartości kwarcu w przedziale 10–80%.

Przedstawione w piśmiennictwie dane dotyczące wpływu interferentów na wyniki oznaczeń krzemionki nie są zgodne. W badaniach opublikowanych przez Ojimą zawyżenie wyników ilościowych badań kwarcu stanowiącego 20–50% masy analizowanych próbek, spowodowane krzemionką bezpostaciową i kaolinitem, wynosiło średnio 57% i 50% [10]. Wyniki oznaczeń kwarcu uzyskane przez Virji'ego i wsp. w mieszaninach z takimi samymi 2 interferentami (krzemionką bezpostaciową i kaolinitem) były średnio wyższe od rzeczywistej zawartości, odpowiednio o 6% i 11%, kiedy proporcja stężeń składników przekraczała wartość 1:100 [17]. Z kolei 20-procentowe zawyżenie wyników oznaczeń kwarcu przy 4-krotnym nadmiarze kaolinitu stwierdzili Dodgson i Whittaker [22].

Bardziej zbliżone wyniki ilościowych badań kwarcu w mieszaninach z czynnikami zakłócającymi ich oznaczenia otrzymywano, kiedy podstawę obliczeń stanowiła wysokość pasma 695 cm^{-1} – mimo jego niewielkiej intensywności i niestabilności punktów wyznaczających linię podstawową, z powodu pasma ditlenku węgla, położonego przy liczbie falowej 669. Wyniki niniejszych badań mieszanin z krzemionką bezpostaciową i albitem w zakresie stężeń kwarcu 10–80% były zaniżone średnio o 3,5%, a dla stężeń 20–80% o 14%. W podobnych badaniach, prowadzonych przez Virji'ego i wsp., wyniki oznaczeń kwarcu w obecności krzemionki bezpostaciowej różniły się od rzeczywistej wartości o 2% [17].

Prawdopodobną przyczyną braku zgodności między wynikami oznaczeń kwarcu w mieszaninach, uzyskanymi przez różnych autorów na podstawie pasm $798\text{--}779\text{ cm}^{-1}$, są niejednakowe wzorce kwarcu użyte do badań, różne pochodzenie składników interferujących oraz nieokreślony rozkład wielkości ich cząstek. Większa spójność wyników oznaczeń kwarcu, obliczonych

w oparciu o wysokość pasma 695 cm^{-1} , może być związana z mniejszą niż w przypadku dubletu $798\text{--}779\text{ cm}^{-1}$ zależnością jego intensywności od wymiarów cząstek w pyłach poddawanych badaniom.

Spośród kilku metod zastosowanych do minimalizowania skutków interferencji spektralnych przy oznaczaniu kwarcu najbardziej efektywne okazały się 2 metody rekomendowane przez Fostera i Walkera [9] oraz autorów MDHS 101 [3] – tj. skalowane odejmowanie widm IR interferentów, jeśli czynnikiem zakłócającym był albit lub kaolinit, i krzywej korekcyjnej dla kaolinitu oznaczanego bez spopielenia próbek. Metodę odejmowania widm IR pozytywnie ocenił również Ojima, mimo że obserwował wyraźnie większy rozrzut otrzymywanych wyników [10]. Z kolei zdaniem Lorberau żadna z obu podanych metod redukcji wpływu interferentów nie powinna być akceptowana, ponieważ uzyskiwane wyniki mogą być obciążone błędem sięgającym 20% [23].

Niewystarczający okazał się inny sposób ograniczania interferencji (proponowany w opisach metod: NIOSH 7602 [4] i Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) – MTA/MA – 057/A04 [5]) krzemionki bezpostaciowej, charakteryzującej się występowaniem w widmie IR szerokich pasm absorpcji, tj. przesunięciem linii podstawowej pasm analitycznych $798\text{--}779\text{ cm}^{-1}$ do punktów, które wyznaczają linię podstawową wzorca kwarcowego. Wyniki oznaczeń kwarcu pozostają zawyżone, choć w mniejszym stopniu.

Największa rozbieżność ocen dotyczy zakłóceń powodowanych przez występowanie kaolinitu w próbkach, które są analizowane po spopieleniu w temperaturze 600°C lub 800°C . Ojima uznał, że w tym przypadku wpływ interferenta jest w istotny sposób eliminowany [10], a w badaniach Virji'ego notowano tylko niewielkie, 5-procentowe zawyżenie wyników oznaczeń kwarcu [17]. W niniejszych badaniach stopień zawyżenia wyników przekroczył 200%, kiedy mieszanina zawierała 10,8% kwarcu.

WNIOSKI

- Przeprowadzone badania wskazują na:
 - potrzebę identyfikowania interferencji spektralnych w próbkach pyłów pobranych w celu wykonania oznaczeń krystalicznej krzemionki metodami FTIR i oceny narażenia w środowisku pracy,
 - podejmowania działań zmierzających do minimalizowania wpływu interferentów na otrzymywane wyniki badań.
- Komputerowe, proporcjonalne dodawanie widm IR interferentów do widma IR respirabilnego wzorca kwarcowego umożliwia przewidywanie wielkości ich wpływu na wyniki oznaczeń kwarcu w rzeczywistych próbkach.
- Efektywnymi metodami ograniczania interferencji spektralnych, w zależności od rodzaju czynnika zakłócającego oznaczenia kwarcu, są:
 - skalowane odejmowanie widm w przypadku skaleni i kaolinitu,
 - krzywa korekcyjna dla kaolinitu, jeśli próbki z jego udziałem są badane bez spopielenia,
 - obliczanie zawartości kwarcu na podstawie pasma 695 cm^{-1} w mieszaninach z krystobalitem lub krzemionką bezpostaciową, oraz jeśli badane są spopielenie próbki w mieszaninach z kaolinitem.

PIŚMIENNICTWO

- Szeszenia-Dąbrowska N., Wilczyńska U., Sobala W.: Choroby zawodowe w Polsce w 2013 r. i ich czynniki przyczynowe. *Med. Pr.* 2014;65(4):463–472, <http://dx.doi.org/10.13075/mp.5893.00034>
- Maciejewska A.: Krzemionka krystaliczna: kwarc i krystobalit – frakcja respirabilna. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Met. Oceny Środ. Pr.* 2014;4(82):67–128
- Health and Safety Laboratory: Crystalline silica in respirable airborne dusts – Direct on filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. MDHS 101 [cytowany 29 stycznia 2015]. Health and Safety Executive, Bootle 2005. Adres: <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs101.pdf>
- National Institute for Occupational Safety and Health: Silica, crystalline, by IR (KBr pellet). Method 7602 [cytowany 29 stycznia 2015]. NIOSH, Washington 2003. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7602.pdf>
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo: [Determination of free crystalline silica in particulate matter (respirable fraction) in air. Membrane filter method / Infrared spectrophotometry. MTA/MA – 057/A04] [cytowany 29 stycznia 2015]. Instituto, Madrid 2005. Adres: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_057_A04.pdf. Hiszpański
- Maciejewska A.: Respirabilna krystaliczna krzemionka: kwarc i krystobalit. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), w pastylkach z KBr. *Podst. Met. Oceny Środ. Pr.* 2012;4(74):117–130

7. Maciejewska A., Król M.: Respirabilna krystaliczna krzemionka: kwarc i krystobalit. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), bezpośrednio na filtrach. *Podst. Met. Oceny Środ. Pr.* 2014;3(81):103–119
8. International Standard ISO 24095:2009(E): Workplace air – Guidance for the measurement of respirable crystalline silica. International Organization for Standardization, Geneva 2009
9. Foster R.D., Walker R.F.: Quantitative determination of crystalline silica in respirable-size dust samples by infrared spectrophotometry. *Analyst* 1984;109:1117–1127, <http://dx.doi.org/10.1039/AN9840901117>
10. Ojima J.: Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences. *J. Occup. Health* 2003;45:94–103, <http://dx.doi.org/10.1539/joh.45.94>
11. Maślankiewicz K., Szymański A.: Mineralogia stosowana. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1976
12. Woźniak H., Więcek E.: Pyły krzemionek bezpostaciowych naturalnych i syntetycznych. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. *Podst. Met. Oceny Środ. Pr.* 1999; 20:123–151
13. Liber-Madziarz E., Teisseyre B.: Mineralogia i petrografia. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002
14. International Programme on Chemical Safety INCHEM: Environmental Health Criteria 231: Bentonite, kaolin, and selected clay minerals [cytowany 29 stycznia 2015]. World Health Organization, Geneva 2005. Adres: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc231.htm>
15. Bolewski A., Parachoniak W.: Petrografia. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1982
16. Bolewski A.: Mineralogia szczegółowa. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1982
17. Virji M.A., Bello D., Woskie S.R., Liu X.M., Kalil A.J.: Analysis of quartz by FT-IR in air samples of construction dust. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2002;17:165–175, <http://dx.doi.org/10.1080/104732202753438252>
18. United States Department of Labor Mine Safety and Health Administration: Infrared determination of quartz in respirable coal mine dust. Method P-7 [cytowany 3 lutego 2015]. United States Department of Labor Mine Safety and Health Administration, Arlington 2013. Adres: <http://www.msha.gov/Techsupp/pshtcweb/MSHA%20P7.pdf>
19. Van der Marel H.W., Beutelspacher H.: Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam 1976
20. CDI, digital spectral library: Minerals and clays. [CD-ROM]. Sadtler I.R. [producent]. 1980–1997
21. Taylor T.G., Nenadic C.M., Crable J.V.: Infrared spectra for mineral identification. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1970;31: 100–108, <http://dx.doi.org/10.1080/0002889708506215>
22. Dodgson J., Whittaker W.: The determination of quartz in respirable dust samples by infrared spectrophotometry – I: The potassium disc method. *Ann. Occup. Hyg.* 1973;16: 373–387, <http://dx.doi.org/10.1093/annhyg/16.4.373>
23. Lorberau C.: Investigation of the determination of respirable quartz on filter media using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 1990;5:348–349, <http://dx.doi.org/10.1080/1047322X.1990.10389652>