

PRACE ORYGINALNE

Aleksandra Maciejewska¹
Irena Szadkowska-Stańczyk¹
Grzegorz Kondratowicz²

WOLNA KRZYSTALICZNA KRZEMIONKA (WKK) – PORÓWNANIE METOD JEJ OZNACZANIA W PYŁACH CAŁKOWITYCH

FREE CRYSTALLINE SILICA: A COMPARISON OF METHODS FOR ITS DETERMINATION IN TOTAL DUSTS

¹ Z Zakładu Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia
Instytutu Medycyny Pracy im. J. Nofera w Łodzi

² Z Centrum Badawczo- Projektowego Miedzi CUPRUM
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy we Wrocławiu

STRESZCZENIE

Wstęp. Głównym celem pracy było porównanie i analiza przydatności w ocenie narażenia na pyły wyników ilościowych analiz WKK, wykonanych 3 metodami: powszechnie stosowaną w Polsce metodą chemiczną, spektrometrii w podczerwieni i dyfraktometrii rentgenowskiej, w próbkach pyłów całkowitych o różnym składzie. **Materiał i metody.** Wykonano badania składu mineralnego i zawartości WKK w 9 laboratoryjnych próbkach surowców, materiałów i odpadów przemysłowych, zawierających od około 2 do ponad 80% krystalicznej krzemionki i rozdrobnionych do cząstek odpowiadających wielkością pyłom całkowitym. Identyfikację składników próbek przeprowadzono metodą XRD i FT-IR. W przygotowanych do badań próbkach pyłów wykonano po 10 niezależnych oznaczeń WKK każdą z 3 metod analitycznych. Badania wzajemnej zależności średnich wyników oznaczeń WKK przeprowadzono za pomocą analizy korelacji liniowej. **Wyniki.** W analizowanych próbkach pyłów oprócz kwarcu zidentyfikowano liczne minerały interferujące z nim podczas badań ilościowych. Porównanie średnich wyników oznaczeń WKK wykazało, że metodą FT-IR uzyskuje się wyniki o około 12–13% niższe niż wyniki pozostałych dwóch metod, lecz stwierdzone różnice mieszczą się w granicach zmienności wyników związanej z ich precyzją i zależnością od stosowanych materiałów odniesienia. **Wnioski.** Ocena narażenia zawodowego na pyły zawierające krystaliczną krzemionkę może być prowadzona na podstawie ilościowych analiz WKK w pyłach całkowitych każdą z porównywanych metod. Metoda FT-IR jest najbardziej odpowiednia do oznaczeń WKK w próbkach o małej zawartości kwarcu lub pobranych przy niskich stężeniach pyłów, metoda XRD do analizowania próbek wieloskładnikowych, a chemiczna – w przypadkach średnich i wysokich zawartości WKK w próbkach lub dużych stężeniach pyłów w środowisku pracy. Med. Pr., 2005;56(1):1–8

Słowa kluczowe: wolna krystaliczna krzemionka, kwarc, fourierowska spektrometria w podczerwieni, dyfraktometria rentgenowska, spektrofotometria UV/VIS

ABSTRACT

Background: The major objective of the study was to compare and investigate the usefulness of quantitative analyses of free crystalline silica (FCS) in the assessment of dust exposure in samples of total dusts of varied composition, using three methods: chemical method in common use in Poland; infrared spectrometry; and x-ray powder diffraction. **Materials and Methods:** Mineral composition and FCS contents were investigated in 9 laboratory samples of raw materials, materials, and industrial wastes, containing from about 2 to over 80% of crystalline silica and reduced to particles of size corresponding with that of total dust. Sample components were identified using XRD and FT-IR methods. Ten independent determinations of FCS with each of the three study methods were performed in dust samples. An analysis of linear correlation was applied to investigate interrelationship between mean FCS determinations. **Results:** In analyzed dust samples, along with silica dust there were numerous minerals interfering with silica during the quantitative analysis. Comparison of mean results of FCS determinations showed that the results obtained using the FT-IR method were by 12–13% lower than those obtained with two other methods. However, the differences observed were within the limits of changeability of results associated with their precision and dependence on reference materials used. **Conclusions:** Assessment of occupational exposure to dusts containing crystalline silica can be performed on the basis of quantitative analysis of FCS in total dusts using each of the compared methods. The FT-IR method is most appropriate for the FCS determination in samples of small amount of silica or collected at low dust concentrations; the XRD method for the analysis of multicomponent samples; and the chemical method in the case of medium and high FCS contents in samples or high concentrations of dusts in the work environment. Med Pr 2005;56(1):1–8

Key words: free crystalline silica, quartz, FT-IR, XRD, UV/VIS spectrophotometry

Adres autorów: Św. Teresy 8, 90-950 Łódź, e-mail: altema@imp.lodz.pl

Nadesłano: 10.01.2005

Zatwierdzono: 4.02.2005

© 2005, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi

WSTĘP

Podstawowym sposobem ochrony zdrowia pracowników przed szkodliwym działaniem krystalicznej krzemionki w środowisku pracy jest utrzymywanie stężeń pyłów na najniższym z możliwych poziomów. W odróżnieniu od większości krajów Unii Europejskiej, Ameryki Płn. i wielu innych, w których ustalono dopuszczalne wartości stężeń respirabilnego kwarcu i krystobalitu, w Polsce ocenia się stężenia pyłów całkowitych i respirabilnych w zależności od poziomu procentowej zawartości WKK, a obowiązujące przepisy nie precyzują, w której z wymienionych frakcji pyłów należy wykonywać niezbędne analizy ilościowe. Powszechnie w Polsce stosowaną do oznaczeń WKK metodą spektrofotometrii w zakresie światła widzialnego (1) – zwyczajowo nazywaną metodą chemiczną – można wykonywać oznaczenia, gdy masa próbki pyłu do analizy wynosi co najmniej 4 mg. Konieczność pobrania w ciągu jednej zmiany roboczej takiej masy pyłu stała się przyczyną praktyki wykonywania oznaczeń krystalicznej krzemionki niemal wyłącznie w pyłach całkowitych. Jednakże pobieranie próbek dozymetrami indywidualnymi i ogólnie obniżający się poziom stężeń pyłów w środowisku pracy, coraz częściej uniemożliwiają zgromadzenie wymaganej masy próbki pyłu całkowitego. Poza tym, metody chemicznej nie można stosować w przypadku występowania w pyłach szkła, znacznych ilości fluorków i krzemionki bezpostaciowej. W efekcie ograniczenia metody chemicznej zmuszają do stopniowego wprowadzania innych metod oznaczania WKK: spektrometrii w podczerwieni (FT-IR) i dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD).

Wyniki oznaczeń krystalicznej krzemionki otrzymywane każdą z ww. metod są w różny sposób zależne od wielkości cząstek w analizowanej próbce, występowania krzemionki bezpostaciowej oraz innych składników i związanych z tym interferencji (2–7).

W dostępnej literaturze można znaleźć publikacje, w których porównywano wyniki oznaczeń kwarcu różnymi metodami w pyłach respirabilnych (8–10), natomiast nie spotyka się podobnych opracowań dla oznaczeń w pyłach całkowitych.

Celem pracy było porównanie i ocena przydatności w ocenie narażenia na pyły wyników oznaczeń WKK prowadzonych trzema metodami: chemiczną, spektrometrii w podczerwieni i dyfraktometrii rentgenowskiej w pyłach całkowitych oraz wybór metody optymalnej w zależności od zawartości krystalicz-

nej krzemionki, składników matrycy i stężenia pyłu w środowisku pracy.

MATERIAŁ I METODY

Podstawą pracy są badania składu mineralnego i ilościowe analizy wolnej krystalicznej krzemionki w 9 laboratoryjnych próbkach surowców, materiałów i odpadów przemysłowych – 2 próbkach piaskowców, próbce granitu, gabra, gliny, węgla kamiennego, masy ceramicznej i 2 próbkach popiołów z elektrowni – rozdrobnionych do cząstek odpowiadających wielkością pyłom całkowitym. Wyboru próbek dokonano na podstawie trzech kryteriów: szerokiego zakresu zawartości WKK, występowania składników interferujących z krystaliczną krzemionką podczas jej oznaczania i reprezentatywności pyłów środowiska pracy.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki surowców skalnych wstępnie rozkruszano, po czym mielono w młynku planetarnym; płynną próbkę masy odlewniczej wysuszono w temperaturze 105°C i także zmielono. Następnie wszystkie próbki suszono w temperaturze 105°C i przesiewano przez zestaw certyfikowanych sit (firmy Retsch) o wymiarach oczek: 200, 71 i 36 µm. Do dalszych badań przeznaczano frakcje pyłów przechodzące przez sito 36 µm.

Próbki pyłów do oznaczeń WKK metodą spektrometrii w podczerwieni dodatkowo zmielono do wielkości cząstek odpowiadających frakcji respirabilnej, a próbkę węgla prażono w temperaturze 600°C w czasie 2 godzin.

Badania składu mineralnego

Badania identyfikacyjne mineralnych składników badanych próbek prowadzono metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) i spektrometrii w podczerwieni (FT-IR).

Analizy próbek metodą XRD wykonano za pomocą dyfraktometru D-5005 firmy Siemens, stosując promieniowanie serii $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), napięcie 40kV i natężenie prądu 30 mA. W celu identyfikacji faz krystalicznych w próbkach uzyskane dane dyfraktometryczne porównywano z komputerową bazą danych ICPDS Powder Diffraction File.

Badania próbek metodą FT-IR wykonano przy użyciu spektrometru FTS 3000 Mx Excalibur firmy Bio-Rad. Preparaty do badań sporządzono techniką pastylkową z bromkiem potasu jako nośnikiem. Widma próbek re-

jestrowano w funkcji transmitancji, w zakresie liczb falowych 4000–350, z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Identyfikację składników próbek prowadzono w oparciu o widma wzorcowego kwarcu NIST-SRM 1878a (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA), krystalobalitu NIST-SRM 1879a, widma komputerowej biblioteki Sadtler (11), zbiór widm wg Van der Marela i Beutelspachera (12) oraz widma minerałów z własnej biblioteki.

Oznaczanie zawartości wolnej krystalicznej krzemionki

W przygotowanych do badań próbkach pyłów wykonano po 10 niezależnych oznaczeń WKK metodą chemiczną, FT-IR i XRD. Analizy chemiczne próbek prowadzono metodą zgodną z normą PN-91/Z-04018/04 (1). Materiał odniesienia stanowił kwarc przygotowany z kwarcu żyłowego w laboratorium Pracowni Aerozoli IMP w Łodzi i charakteryzujący się wielkością cząstek zbliżoną do pyłów całkowitych.

Ilościowe badania WKK metodą spektrometrii w podczerwieni wykonano wg własnej procedury analitycznej (13), opracowanej na podstawie metody opublikowanej przez NIOSH (14). Jako materiał odniesienia zastosowano kwarc SRM 1878a z NIST. Preparaty do badań przygotowano techniką pastylkową z bromkiem potasu. Widma pastylek powstałe z uśrednienia 32 skanów zapisywano w funkcji absorbancji, w zakresie liczb falowych 4000–350 i z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Dla

każdej pastylki widmo rejestrowano 3-krotnie obracając każdorazowo pastylkę o 120° , a zawartość WKK obliczano na podstawie widma średniego.

Dyfraktometryczne oznaczenia zawartości WKK wykonano metodą dodatków wzorca wewnętrznego wg procedury analitycznej, opracowanej przez CBPM CUPRUM sp. z o.o. – OBR. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano fluorek wapnia dodawany w zmiennych proporcjach do próbki o całkowitej masie 130 mg. Analizy przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego TUR M-61 z lampą Cu, a napięcie i natężenie prądu wynosiło odpowiednio 38 kV i 18 mA. Materiał odniesienia do kalibracji metody stanowił kwarc przygotowany w Pracowni Aerozoli IMP w Łodzi, który służył także do kalibracji w metodzie chemicznej.

Zastosowane metody oznaczania WKK scharakteryzowano wyznaczając: granice wykrywalności i oznaczalności, zakresy robocze, liniowość i precyzje wyników (tabela 1). Uzyskane wartości parametrów w przypadku metody FT-IR były równorzędne bądź korzystniejsze od podawanych w literaturze (14–18), natomiast wartości cech pozostałych metod nie porównywano z powodu braku odpowiednich danych.

W zbiorach wyników oznaczeń WKK otrzymanych każdą z trzech metod obliczono: średnie arytmetyczne \bar{x} , odchylenia standardowe s i względne odchylenia standardowe v . Badania wzajemnej zależności średnich wyników oznaczeń WKK wykonanych różnymi

Tabela 1. Charakteryzacja metod oznaczania kwarcu w pyłach całkowitych
Table 1. Characterization of analytical methods quartz content in total dusts

| Metoda oznaczania kwarcu Method of determination of quartz | Granica wykrywalności ¹ Limit of detection ¹ | Granica oznaczalności ¹ Limit of quantification ¹ | Zakres roboczy Working range | Liniowość Linearity r | Precyzja v (w próbkach o zawartości ok. 10% kwarcu) Precision RSD (in sample containing about 10 % of quartz) |
|---|---|--|---------------------------------|--|--|
| Metoda chemiczna Chemical method | 17 μg | 50 μg (0,5% w próbce 10 mg; 1,25% w próbce 4 mg) (0,5% in 10 mg sample; 1,25% in 4 mg sample) | 50–5 000 μg | 0,993 | 0,10–0,15 |
| Metoda spektrometrii w podczerwieni FT-IR method | 1 μg | 2 μg (0,4% w próbce 0,5 mg) (0,4% in 0,5 mg sample) | 2–600 μg | 0,999 | 0,03–0,05 |
| Metoda dyfraktometrii rentgenowskiej XRD method | 0,65 mg | 1,05 mg (0,8% w próbce 130 mg) (0,8% in 130 mg sample) | 0,5–130 mg | 0,975 w zakresie 0,5–12 mg kwarcu from 0,5 to 12 mg of quartz 0,994 w zakresie 10–120 mg kwarcu from 10 to 120 mg of quartz | 0,04–0,05 |

¹ Wartości wyznaczone dla ślepych prób.
Values calculated for blanks.

v – względne odchylenie standardowe.
RSD – relative standard deviation.

r – współczynnik korelacji.
correlation coefficient.

metodami, przeprowadzono za pomocą analizy korelacji liniowej.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badania składu mineralnego 9 analizowanych próbek wykazały, że jedyną formą krystaliczną ditlenku krzemu występującą w próbkach był kwarc – w żadnym pyłe nie stwierdzono krystobalitu ani trydymitu (tab. 2). Wobec tego oznaczenia WKK metodą chemiczną można traktować jako równoważne oznaczeniom kwarcu metodą dyfraktometrii rentgenowskiej i spektrometrii w podczerwieni. Inne zidentyfikowane składniki pyłów, to minerały z grup (19): skaleni, krzemianów wyspowych, minerałów ilastych, łuszczyków, węglanów, chlorytów, tlenków, piroksenów i amfiboli. Niektóre spośród minerałów, wymienionych w tabeli 2, wykazują dodatnie interferencje z kwarcem i są uznawane przez autorów wielu publikacji za zakłócające oznaczenia. Według Smitha (3) i autorów metody NIOSH 7500 (20) w dyfraktometrycznych analizach kwarcu przeszkadzają: skalenie (mikroklin, ortoklaz, sanidyn, plagioklasy), łuszczyki (muskowit, biotyt),

grafit, cyrkon, montmorillonit, sillimanit, wollastonit, leucyt, klinoferrosilit, aragonit, baryt. Z kolei następujące minerały: skalenie (albit, anortyt, ortoklaz, mikroklin), kaolinit, montmorillonit, wermikulit, muskowit, mullit, chloryty (chloryt, ripidolit, dafnit), markasyt, piryty, steatyt, nefelin, pirofyllit, gedryt, talk, antofyllit zostały uznane za czynniki zakłócające analizy kwarcu metodą FT-IR (2,4,14–16,21). W przypadkach próbek zawierających składniki interferujące z kwarcem w ilościach mających wpływ na wynik oznaczenia, podejmowano działania korygujące. W metodzie spektrometrii IR podwyższanie sygnału analitycznego przez mikroklin, ortoklaz i albit w pyłe granitu i masy odlewniczej eliminowano stosując skalowane odejmowanie ich widm (metoda widm różnicowych), wpływ mullitu w próbkach popiołów ograniczano wykreślając w szerokim zakresie linię bazową, od której mierzona jest absorbancja pasma analitycznego, a zakłócenia sygnału przez kaolinit występujący w glinie, masie odlewniczej i węglu minimalizowało wstępne ucieranie próbek, podczas którego niszczone strukturę krystaliczną kaolinitu. W przypadku pyłu gabra – próbki o najbardziej złożonym składzie – konieczne

Tabela 2. Skład mineralny próbek badanych pyłów
Table 2. Mineral components of analysed dust samples

| Pyły Dusts | Składniki mineralne zidentyfikowane metodą: Mineral components identified | |
|--|--|---|
| | dyfraktometrii rentgenowskiej By XRD method | spektrometrii w podczerwieni By FT-IR method |
| Glina Clay | kaolinit, muskowit, kwarc Kaolinite, muscovite, quartz | kaolinit, kwarc Kaolinite, quartz |
| Gabro Gabbro | albit, augit, kalcyt, kwarc, aktynowit, chloryt Albite, augite, calcite, quartz, actinolite, chlorite | kwarc, albit, kalcyt; minerały z grupy piroksenów ¹ , chlorytów ¹ i amfiboli ¹ Quartz, albite, calcite, minerals from pyroxenes ¹ , chlorides ¹ and amphiboles ¹ |
| Popiół z węgla brunatnego Ash from brown coal | kwarc, mullit, hematyt, anatyz Quartz, mullite, hematite, anatase | kwarc, mullit Quartz, mullite |
| Popiół z węgla kamiennego Ash from hard coal | kwarc, mullit, hematyt Quartz, mullite, hematite | kwarc, mullit Quartz, mullite |
| Węgiel kamienny Hard coal | węgiel, kwarc, kaolinit/montmorillonit, muskowit Carbon, quartz, kaolinite/montmorillonite, muscovite | kaolinit/montmorillonit, kwarc, Kaolinite/montmorillonite, quartz |
| Granit Granite | albit, mikroklin, kwarc, biotyt Albite, microcline, quartz, biotite | kwarc, mikroklin/ortoklaz, albit Quartz, microcline/orthoclase, albite |
| Ceramiczna masa odlewnicza Ceramic slurry | kwarc, mikroklin, muskowit, kaolinit Quartz, microcline, muscovite, kaolinite | kwarc, mikroklin, kaolinit Quartz, microcline, kaolinite |
| Piaskowiec nr 1 Sandstown no 1 | kwarc, albit, ortoklaz, chloryt, kalcyt, flogopit Quartz, albite, orthoclase, chlorite, calcite, phlogopite | kwarc, mikroklin, kalcyt Quartz, microcline, calcite |
| Piaskowiec nr 2 Sandstown no 2 | kwarc, ortoklaz, mikroklin Quartz, orthoclase, microcline | kwarc, mikroklin Quartz, microcline |

¹ Występowanie prawdopodobne.
The probability is that present.

było zastosowanie spektrometrii pochodnej i widm 4-rzędowych.

W metodzie dyfraktometrii rentgenowskiej problem nakładania się refleksów innych faz krystalicznych na linie dyfrakcyjne kwarcu, w sposób uniemożliwiający ich rozróżnienie, występuje znacznie rzadziej niż w spektrometrii IR i nie pojawił się w żadnej z analizowanych próbek. Z kolei w metodzie chemicznej rozpuszczanie przeszkadzających w oznaczeniach WKK związków o charakterze trudnorozpuszczalnych krzemianów i glinokrzemianów zawiera wstępną część analizy. Jednakże z danych literaturowych (22,23) wynika, że występowanie w próbce znacznych ilości skaleni (glinokrzemianów) lub krzemionki bezpostaciowej, w tym szkła wulkanicznego, może nie eliminować całkowicie ich wpływu na wynik oznaczenia.

W tabeli 3 zestawiono wyniki oznaczeń WKK w analizowanych 9 próbkach pyłów. Otrzymane wartości średnie świadczą, że wyższe wyniki zawartości WKK uzyskano metodą XRD i chemiczną, niższe – metodą FT-IR. Wyjątek stanowią wyniki oznaczeń w próbce gabra, dla której odnotowano największe rozbieżności związane z wyjątkowo skomplikowanym składem próbki. Metodą o najlepszej selektywności – XRD – uzyskano najniższy wynik – 2,2%, nieco wyższy metodą FT-IR – 3,5%, natomiast metodą chemiczną – 9,3%.

Przyczyną uzyskania tak wysokich wyników analiz chemicznych może być niedostateczne rozpuszczenie zawartego w próbce skaleni (albitu) i – prawdopodobnie – innych krzemianów i glinokrzemianów (augitu, aktynolitu, chlorytu), których zawartość w próbce co najmniej kilkakrotnie przewyższała zawartość WKK. Porównanie precyzji oznaczeń WKK różnymi metodami wykazało jeszcze większe różnice niż porównanie wartości średnich. Względne odchylenie standardowe wyników metody spektrometrycznej IR wahało się w granicach 1,5–5%, metody dyfraktometrycznej zwykle 3–5%, wyjątkowo 10–15%, a metody chemicznej od 5–6% przy wysokich zawartościach WKK do 15% dla pozostałych oznaczeń.

Na rycinach 1–3 przedstawiono wykresy współzależności średnich wyników oznaczeń WKK. Z równań regresji obliczonych z pominięciem wyników metody chemicznej w przypadku próbki gabra wynika, że oznaczenia metodą spektrometrii IR są o około 12–13% niższe od oznaczeń metodą chemiczną i dyfraktometryczną, a wyniki oznaczeń metodą chemiczną i XRD są niemal równe. Różnice w wynikach oznaczeń kwarcu metodami FT-IR i XRD mogą być spowodowane silną zależnością odpowiedzi obu metod od wielkości cząstek w analizowanych próbkach. Z badań przeprowadzonych przez Bhaskara i wsp. (4) oraz Edmonds'a

Tabela 3. Zawartość procentowa wolnej krystalicznej krzemionki w analizowanych pyłach
Table 3. Percent free crystalline silica contents in analysed dusts

| Pyły Dusts | Metoda chemiczna Chemical method | Metoda FT-IR FT-IR method | Metoda XRD XRD method |
|--|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | n = 10 $\bar{x} \pm s; \nu$ | n = 10 $\bar{x} \pm s; \nu$ | n = 10 $\bar{x} \pm s; \nu$ |
| Glina Clay | 2,9 ± 0,42; 0,15 | 2,7 ± 0,11; 0,04 | 3,7 ± 0,36; 0,10 |
| Gabro Gabbro | 9,3 ± 1,12; 0,12 | 3,5 ± 0,12; 0,03 | 2,2 ± 0,31; 0,14 |
| Popiół z węgla brunatnego Ash from brown coal | 8,0 ± 0,42; 0,05 | 8,4 ± 0,16; 0,02 | 9,2 ± 0,47; 0,05 |
| Popiół z węgla kamiennego Ash from hard coal | 14,6 ± 1,94; 0,13 | 13,5 ± 0,19; 0,014 | 15,6 ± 0,58; 0,04 |
| Węgiel kamienny Hard coal | 15,8 ± 1,7; 0,11 | 13,3 ± 0,71; 0,05 | 18,5 ± 0,68; 0,04 |
| Granit Granite | 26,6 ± 2,0; 0,08 | 20,9 ± 0,72; 0,03 | 24,8 ± 1,25; 0,05 |
| Ceramiczna masa odlewnicza Ceramic slurry | 39,3 ± 2,93; 0,08 | 31,1 ± 0,70; 0,02 | 37,4 ± 1,68; 0,04 |
| Piaskowiec nr 1 Sandstown no 1 | 52,0 ± 2,9; 0,06 | 45,6 ± 1,06; 0,02 | 54,4 ± 1,78; 0,03 |
| Piaskowiec nr 2 Sandstown no 2 | 85,7 ± 4,37; 0,05 | 76,3 ± 2,68; 0,04 | 86,9 ± 3,93; 0,04 |

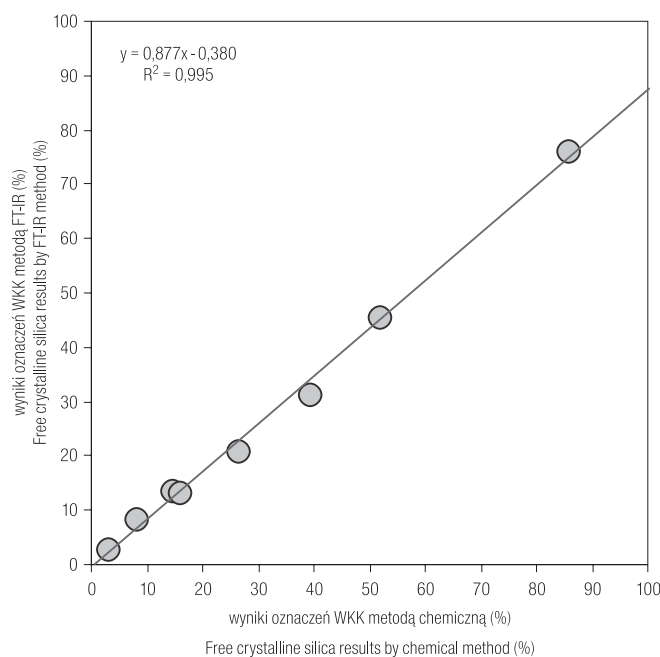
\bar{x} – średnia arytmetyczna.
arithmetic mean.

s – odchylenie standardowe.
standard deviation.

ν – względne odchylenie standardowe.
relative standard deviation.

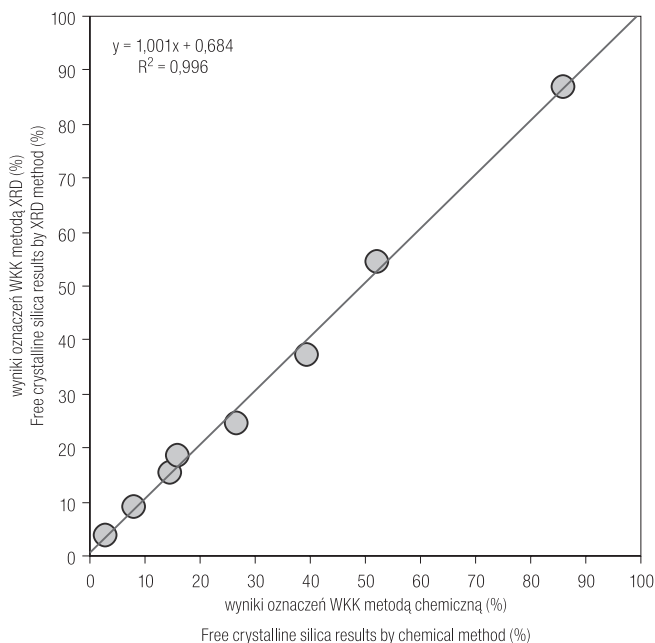
(5) wynika, że najwyższą absorbancję promieniowania IR wykazują cząstki kwarcu o średnicach około 2 μm , odpowiadające w przybliżeniu frakcji respirabilnej; natomiast absorbancja IR, jaką charakteryzują się pyły kwarcowe złożone z cząstek o średnicach od kilkunastu do 20 μm , tj. zbliżonych wielkością do cząstek zawartych w pyłach całkowitych jest 5–7-krotnie niższa. Odwrotną zależność ww. autorzy zaobserwowali w przypadku metody dyfraktometrycznej – linie dyfrakcyjne pyłu kwarcowego o średnicach cząstek około 20 μm były ponad dwukrotnie wyższe niż linie uzyskane w przypadku 2–3 μm cząstek kwarcu. Jeżeli więc oznaczenia kwarcu we frakcjach respirabilnych pyłów w obu metodach są porównywalne (24,25), to wartości uzyskane metodą XRD dla cząstek o średnicach kilkunastu mikrometrów będą wyraźnie wyższe od wartości otrzymanych metodą spektrometrii w podczerwieni.

Poza tym, różnice stwierdzone w wynikach oznaczeń metodami: FT-IR i XRD mieszczą się w zakresie zmienności wyników metody FT-IR, związanej z rodzajem materiału odniesienia stosowanego podczas kalibracji. Badania Kauffera i wsp. (26) wykazały, że różnice między absorbancjami pasma analitycznego 798 cm^{-1} najbardziej rozpowszechnionych kwarców wzorcowych: SRM 1878 z NIST w Stanach Zjednoczonych a Sikronem F600 z HSE w Wielkiej Brytanii wynoszą około 14%. Według Vermy i Shawa (27) wspomniane



Ryc. 1. Porównanie średnich wyników oznaczeń WKK metodami: chemiczną i FT-IR.

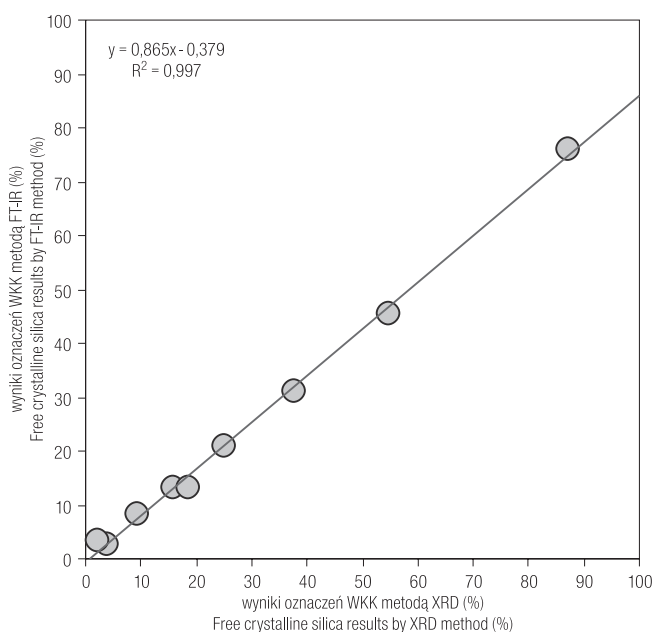
Fig. 1. Comparison of mean free crystalline silica results by chemical and FT-IR methods.



Ryc. 2. Porównanie średnich wyników oznaczeń WKK metodami: chemiczną i XRD.

Fig. 2. Comparison of mean free crystalline silica results by chemical and XRD methods.

wzorce kwarcowe różnią się stopniem czystości o 20%. Z niepublikowanych badań własnych wynika, że najniższe wyniki oznaczeń kwarcu otrzymuje się biorąc do obliczeń współczynnik kalibracji z użyciem wzorca SRM 1878a (NIST) a zastąpienie go Sikronem F600



Ryc. 3. Porównanie średnich wyników oznaczeń WKK metodami: XRD i FT-IR.

Fig. 3. Comparison of mean free crystalline silica results by XRD and FT-IR methods.

lub kwarcem DQ-12 z Niemiec podwyższa uzyskane wartości od kilku do kilkunastu procent.

Przedstawionych w pracy wyników oznaczeń WKK nie można bezpośrednio odnieść do odpowiednich danych z piśmiennictwa, gdyż w większości krajów Europy, Ameryki Płn. i innych nie wykonuje się analiz w pyłach całkowitych, publikowane dane dotyczą oznaczeń w pyłach respirabilnych (8–10,24,25), a tylko nieliczne publikacje poruszają problemy badań zawartości krystalicznej krzemionki w innych niż respirabilna frakcjach pyłów (28,29).

WNIOSKI

1. Ocena narażenia zawodowego na pyły zawierające wolną krystaliczną krzemionkę może być prowadzona na podstawie ilościowych analiz WKK w pyłach całkowitych każdą z porównywanych metod: spektrometrii w podczerwieni, dyfraktometrii rentgenowskiej i powszechnie dotychczas stosowaną w Polsce metodą chemiczną.

2. Metoda spektrometrii w podczerwieni, charakteryzująca się najwyższą precyzją i najmniejszą masą próbki do analiz, wskazana jest do stosowania w przypadkach niewielkich zawartości krystalicznej krzemionki w próbkach lub niskich stężeniach pyłów w środowisku pracy.

3. Metoda dyfraktometrii rentgenowskiej, wykazująca największą selektywność, jest najbardziej odpowiednia do analizowania próbek wieloskładnikowych, zawierających różne odmiany krystaliczne krzemionki, bądź liczne minerały interferujące z kwarcem.

4. Oznaczanie krystalicznej krzemionki metodą FT-IR lub XRD wymaga wcześniejszego przeprowadzenia identyfikacji głównych składników próbki, a w przypadku stwierdzenia znacznych ilości interferentów podjęcia działań korygujących ich wpływ na wynik analizy.

5. Stosowanie chemicznej metody oznaczania wolnej krystalicznej krzemionki wskazane jest w przypadkach przewidywanych średnich i wysokich zawartości WKK w próbkach lub dużych stężeniach pyłów w środowisku pracy – otrzymywane wówczas wyniki charakteryzują się dostatecznie dobrą precyzją. Możliwość prowadzenia oznaczeń innymi metodami należy jednak rozważyć, gdy próbka zawiera znaczną ilość trudnorozpuszczalnych krzemianów i/lub glinokrzemianów (np. skaleń), zawiązujących uzyskiwane wyniki.

PIŚMIENNICTWO

1. PN-91/Z-04018/04: Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłach całkowitych i respirabilnych w obecności krzemianów,

na stanowisku pracy, metodą kolorymetryczną. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991

2. Foster R.D., Walker R.F.: Quantitative Determination of Crystalline Silica in Respirable-size Dust Samples by Infrared Spectrophotometry. *Analyst*, 1984;109:1117–1127
3. Smith D.K.: Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods. *Powder Diffraction*, 1997;12:200–227
4. Bhaskar R., Li J., Xu L.: A Comparative Study of Particle Size Dependency of IR and XRD Methods for Quartz Analysis. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1994;55:605–609
5. Edmonds J.W.: Particle Size Effects in the Determination of Respirable α -Quartz by X-ray Diffraction. *Anal. Chem.*, 1977;49:2196–2203
6. Miles W.J.: Chemical methods of analysis for crystalline silica. A critical review. *Anal. Chim. Acta*, 1994;286:3–7
7. Maciejewska A.: Wolna krystaliczna krzemionka – możliwości i ograniczenia wykrywania oraz oznaczania w pyłach metodą fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni (FT-IR). *Med. Pr.*, 2001;52:337–341
8. Miles W.J.: Issues and Controversy: The Measurement of Crystalline Silica; Review Papers on Analytical Methods. *AIHA J.*, 1999;60:396–402
9. Pickard K.J., Walker R.F., West N.G.: A comparison of X-ray diffraction and infrared spectrophotometric methods for the analysis of α -quartz in airborne dusts. *Ann. Occup. Hyg.*, 1985;29:149–167
10. Verma D.K., Sebastyan A., Julian J. A., Muir D.C.F.: A Comparison of Two Methods of Sampling and Analysis for Free Crystalline Silica α -Quartz. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 1992;7:758–762
11. Sadtler's Spectral Databases: Minerals and clays. 1980–1997
12. Van der Marel H.W., Beutelspacher H.: Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1976
13. Ilościowa analiza kwarcu i krystalitu w próbkach surowców i materiałów przemysłowych oraz pyłów pobranych w środowisku pracy, metodą spektrometrii w podczerwieni. Sprawozdanie z realizacji tematu IMP 4.3. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2001
14. NIOSH: Silica crystalline by IR (Method 7602). NIOSH Manual of analytical methods. Wyd. 4. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio 1994
15. Dodgson J., Whittaker W.: The determination of quartz in respirable dust samples by infrared spectrophotometry I. The potassium bromide disc method. *Ann. Occup. Hyg.*, 1973;16:373–387
16. HSE: Quartz in respirable airborne dusts: Laboratory method using infra-red spectroscopy. KBr disc technique (MDHS 38). W: Methods for the Determination of Hazardous Substances. Health and Safety Executive, London 1984
17. 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
18. Lorberau C.D., Abell M.T.: Methods used by the United States National Institute for Occupational Safety and Health to moni-

- tor crystalline silica. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1995;21 Supl. 2:35–38
19. Bolewski A.: *Mineralogia szczegółowa*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1982
20. NIOSH: Silica, crystalline, by XRD (Method 7500). NIOSH Manual of analytical methods. Wyd. 4. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio 1994
21. 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
22. Dobrova M.: Chemical micromethod for quantitative determination of free crystalline silica in finely-dispersed industrial dusts. *Ann. Occup. Hyg.*, 1975;18:121–127
23. Miles W.J.: Chemical methods of analysis for crystalline silica. A critical literature review. *Anal. Chim. Acta*, 1994;286:3–7
24. Eller P.M., Feng H.A., Song R.S., Key-Schwartz R.J., Esche C.A., Groff J.M.: Proficiency Analytical Testing (PAT) Silica Variability, 1990–1998. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1999;60:533–539
25. Stacey P., Tylee B., Bard D., Atkinson R.: The Performance of Laboratories Analysing α -Quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency (WASP). *Ann. Occup. Hyg.*, 2003;47: 269–277
26. Kauffer E., Moulut J.C., Masson A., Grzebyk M.: Comparison by X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy of Two Samples of α Quartz. *Ann. Occup. Hyg.*, 2002;46:409–421
27. Verma D.K., Shaw D.S.: A Comparison of International Silica (α Quartz) Calibration Standards by Fourier Transform-Infrared Spectrophotometry. *Ann. Occup. Hyg.*, 2001;45:429–435
28. Verma D.K., Johnson D.M., Des Tombe K.: A Method for Determining Crystalline Silica in Bulk Samples by Fourier Infrared Spectrophotometry. *Ann. Occup. Hyg.*, 2002; 46:609–615
29. Taylor M.: Method for the Quantitative Determination of Asbestos and Quartz in Bulk Samples Using X-Ray Diffraction. *Analyst*, 1978;103:1009–1020