

Aleksandra Maciejewska

WOLNA KRZYSTALICZNA KRZEMIONKA – MOŻLIWOŚCI I OGRANICZENIA WYKRYWANIA ORAZ OZNACZANIA W PYŁACH METODĄ FOURIEROWSKIEJ SPEKTROMETRII W PODCZERWIENI (FT-IR)*

FREE CRYSTALLINE SILICA: POSSIBILITIES AND LIMITATIONS OF ITS DETECTION AND DETERMINATION IN DUST USING INFRARED SPECTROMETRY

Z Zakładu Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych
Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi
Kierownik zakładu: prof. dr hab. M. Jakubowski

STRESZCZENIE Przeprowadzono badania wpływu powszechnie występujących składników pyłów przemysłowych na wykrywalność kwarcu i krystobalitu metodą fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni. Analizowano wpływ minerałów interferujących w podczerwieni z kwarcem i krystobalitem: kaolinitu, mikroklinu, albitu, mullitu oraz bezpostaciowej krzemionki i krzemianu sodu, a także mieszaniny krystalicznych form SiO_2 . Badania wykonano na podstawie komputerowego sumowania widm krystalicznych krzemionek z widmami składników interferujących, oraz widm powstałych w wyniku ich dalszego przekształcenia – dekonwolucji, pochodnych drugiego i czwartego rzędu.

Stwierdzono, że najmniejsza zawartość kwarcu, którą można wykryć przy współwystępowaniu składników interferujących wynosi od 1 do 5%, a krystobalitu od 2 do 10%. Granica wykrywalności kwarcu techniką pastylkową w przyjętych warunkach rejestracji widm wyniosła 0,5 μg , a krystobalitu 1 μg . Natomiast na filtrach PVC można wykryć 1 μg kwarcu i 4 μg krystobalitu. Med. Pr. 2001; 52; 5; 337–341

SŁOWA KLUCZOWE: krzemionka krystaliczna, kwarc, krystobalit, spektrometria w podczerwieni

ABSTRACT The effect of the commonly occurring industrial dust components on the detection of crystalline silica and cristobalite by means of infrared spectrometry was investigated. The influence of minerals interfering in infrared with quartz and cristobalite: kaolinite, microcline, albite, mullite, and amorphous silica, as well as of the mixture of SiO_2 crystalline forms was analyzed. The study was based on the computer-aided summing up of crystalline silica spectra with spectra of interfering components and spectra resulting from further transformation: deconvolved spectra, the second and fourth orders derivative spectra.

It was found that the smallest amount of silica, possible to be detected in mixtures with interfering components amounted to 1–5% and cristobalite to 2–10%. The limit of detection, using the pellet technique in the adopted conditions of spectra registration, accounted for 0.5 μg for silica and 1 μg for cristobalite, whereas using PVC filters, 1 μg of silica and 4 μg of cristobalite could be detected. Med Pr 2001; 52; 5; 337–341

KEY WORDS: crystalline silica, quartz, cristobalite, infrared spectrometry

WSTĘP

Termin „wolna krystaliczna krzemionka” określa wszystkie krystaliczne i skrytokrystaliczne odmiany dwutlenku krzemu (1), a więc powszechnie występujący w pyłach przemysłowych kwarc, rzadziej spotykany krystobalit i inne sporadycznie znajdowane w pyłach środowiska pracy. Wszystkie krystaliczne krzemionki są ogólnie uznanym czynnikiem pylicotwórczym, a od kilkunastu lat uważa się je także za czynnik rakotwórczy (2).

W Polsce ilościowe zawartości wolnej krystalicznej krzemionki w pyłach oznacza się głównie metodą chemiczną (3). Analiza prowadzona wg tej metody wymaga próbki o masie od 4 do 10 mg. Uzyskanie takiej masy pyłu, przez pobranie próbki indywidualnymi pyłomierzami w czasie jednej zmiany roboczej, jest coraz częściej niemożliwe z powodu niskich stężeń pyłowych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy. Dlatego też niezbędne jest rozwijanie i udoskonalanie metod oznaczania krystalicznych odmian SiO_2 w próbkach o bardzo małej masie – nie przekraczającej 1–2 miligramów. Jedną z takich metod powszechnie stosowanych w świecie

jest spektrometria w podczerwieni. Pozwala ona analizować między innymi następujące rodzaje próbek:

- pyły respirabilne pobrane w środowisku pracy na sączki „przezroczyste” dla promieniowania podczerwonego, np. z polichloroku winylu (PVC) lub kopolimeru PVC z akrylonitrylem (4–9),

- pyły wydzielone z powietrza na bezpopiołowe sączki, następnie poddawane mineralizacji i badane techniką pastylkową z bromkiem potasu lub przeniesione na sączki używane do badań bezpośrednich (10–14),

- sproszkowane surowce, materiały i odpady przemysłowe mogące stanowić źródło emisji pyłów do środowiska pracy; badania prowadzi się techniką pastylkową z KBr (14).

Widmo absorpcyjne IR jest stałą cechą każdej substancji, jednakże związki o zbliżonej budowie cząsteczkowej wykazują znaczne ich podobieństwo. W przypadku mieszanin takich związków może mieć miejsce maskowanie występowania, bądź pozorne zwiększenie udziału niektórych składników (7). Dlatego też analizy ilościowe powinny być poprzedzone identyfikacją składników próbki – nie tylko oznaczanego, ale także pozostałych. Głównymi mineralnymi składnikami pyłów przemysłowych, zakłócającymi jakościowe i ilościowe analizy krystalicznych odmian krzemionki są:

*Praca wykonana w ramach zadania finansowanego z dotacji na działalność statutową nr IMP 4.7 pt. „Identyfikacja krystalicznych form krzemionki i minerałów włóknistych w surowcach i materiałach przemysłowych metodą spektrometrii IR oraz ilościowa rentgenowska analiza kwarcu i krystobalitu w pyłach respirabilnym”. Kierownik zadania: dr hab. E. Więcek.

kaolinit, skalenie potasowe, np. mikroklin, ortoklaz, skalenie sodowo-wapniowe szeregu albit-anortyt, mullit (7–14).

Podobne trudności stwarza współwystępowanie w pyłach polimorficznych odmian SiO_2 , a także bezpostaciowej krzemionki lub krzemianów bezpostaciowych (10,13,14).

Celem podjętej pracy było zbadanie wpływu składników współwystępujących w pyłach przemysłowych na wykrywalność kwarcu i krystalalitu metodą fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni.

MATERIAŁ I METODY

Analizy spektrometryczne w podczerwieni prowadzono za pomocą sprzężonego z komputerem spektrometru FTS 3000 MX Excalibur firmy Bio-Rad. Preparaty do badań widm kwarcu, krystalalitu i substancji interferujących przygotowano w formie standardowych pastylek o średnicy 13 mm, sprasowanych pod ciśnieniem ok. 100 kN, po uprzednim dokładnym wymieszaniu 0,2–0,4 mg próbki z 300 mg spektralnie czystego bromku potasu (firmy Merck). Widma IR zapisywano w funkcji absorbancji lub transmitancji w zakresie liczb falowych $4000\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{--}28,5\text{ nm}$), przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i dla 32 uśrednionych skanów. W każdym przypadku odnośnikiem był bromek potasu. Do uzyskania widm kwarcu i krystalalitu zastosowano standardowe materiały odniesienia: SRM 1878a (α – kwarc) i SRM 1879a (krystalalit), pochodzące z National Institute of Standards and Technology (NIST) w Stanach Zjednoczonych. W badaniach czynników interferujących z krystalicznymi odmianami krzemionki stosowano minerały pochodzące z własnych zbiorów: kaolinit, mikroklin, albit oraz syntetyczny mullit, a otrzymane widma sprawdzono porównując położenia i intensywności pasm absorpcji z danymi atlasów widm wzorcowych (15–17). Jako substancji bezpostaciowych użyto krzemianu sodu (odczynnik chemiczny) i krzemionki syntetycznej – Aerosil.

Granice wykrywalności kwarcu i krystalalitu w zastosowanych warunkach rejestracji widm wyliczono na podstawie pomiarów intensywności dwóch najbardziej intensywnych i wąskich pasm absorpcji – $798\text{ i }779\text{ cm}^{-1}$ dla kwarcu, i $796\text{ i }622\text{ cm}^{-1}$ – dla krystalalitu oraz tła w zakresach ich występowania. Pomiar intensywności tła wykonano dla dwóch rodzajów „ślepych” próbek: 6 pastylek przygotowanych z bromku potasu i 6 sączków z polichlorku winylu (firmy Gelman). Następnie z otrzymanych wartości policzono odchylenia standardowe, charakteryzujące zmienność tła i wykrywalność metody przyjmując, że odpowiada ona najniższej zawartości składnika, dla której wartości absorbancji 2 pasm absorpcji przewyższają trzy odchylenia standardowe wahań tła (9,11). Badania wykrywalności kwarcu i krystalalitu w przypadku współwystępowania obu form krystalicznej krzemionki, krzemianu sodowego lub krzemionki bezpostaciowej, a także innych mineralnych czynników interferujących (kaolinitu, mikroklinu, albitu i mullitu) prowadzono stosując komputerowe dodawanie widm składników oraz

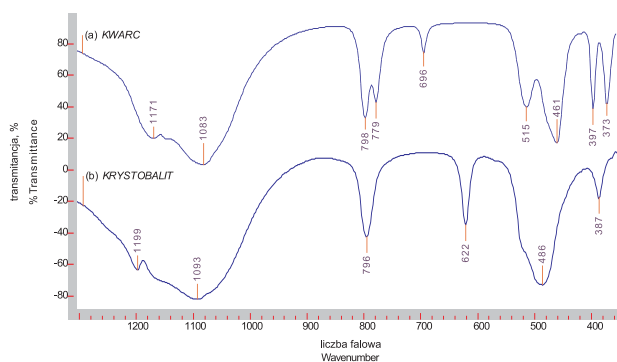
ich przekształcanie w widma wyższych rzędów lub dekonwolucję, polegającą na rozdzielaniu nakładających się pasm absorpcji.

Zgodnie z ogólnie przyjmowaną zasadą minerały i inne związki chemiczne uznawano za zidentyfikowane wtedy, gdy w rozpatrywanych widmach można było jednoznacznie wyróżnić przynajmniej dwa charakterystyczne dla nich pasma absorpcji.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

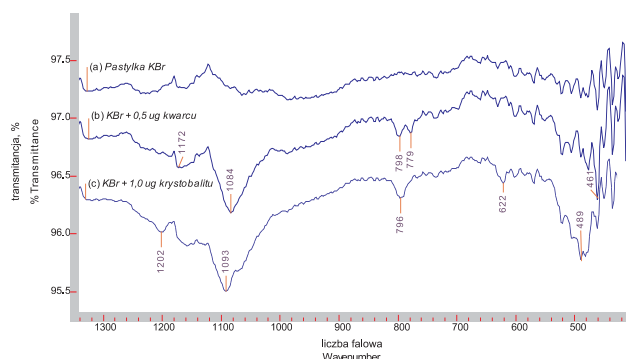
Na ryc. 1 przedstawiono transmisyjne widma IR wzorcowego kwarcu i krystalalitu w zakresie od $1300\text{ do }350\text{ cm}^{-1}$. Porównanie otrzymanych widm ze spektrogramami zamieszczonymi w bibliotekach (15–17) potwierdziło, że głównymi pasmami absorpcji kwarcu są: dublet $798\text{--}779\text{ cm}^{-1}$, 696 cm^{-1} , 397 cm^{-1} i 373 cm^{-1} ; natomiast dla krystalalitu 796 cm^{-1} , 622 cm^{-1} , 387 cm^{-1} oraz pasmo o niewielkiej intensywności przy 1199 cm^{-1} . Szerokie pasma położone w granicach $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ i $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mają mniejsze znaczenie w identyfikacji krystalicznych krzemionek, ponieważ w podanych zakresach liczb falowych większość składników pyłów mineralnych absorbuje promieniowanie podczerwone (15,16).

Analiza zmienności tła w miejscach występowania dwóch intensywnych i ostrych pasm absorpcji kwarcu ($798\text{ i }779\text{ cm}^{-1}$) i krystalalitu ($796\text{ i }622\text{ cm}^{-1}$), przeprowadzona w celu oznaczenia granic wykrywalności wykazała, że w preparatach pastylkowych z KBr kwarc można zidentyfikować już przy zawartości $0,5\text{ }\mu\text{g}$, a krystalalit przy zawartości $1\text{ }\mu\text{g}$. Natomiast wykrywalność kwarcu w bezpośrednich badaniach pyłów na sączkach z PVC wyniosła $1\text{ }\mu\text{g}$, a krystalalitu $4\text{ }\mu\text{g}$. Widma IR kwarcu i krystalalitu, odpowiadające ich najniższym, możliwym do wykrycia zawartościom, przedstawiono na ryc. 2 i 3. Oznaczone graniczne wartości są niższe od danych opisanych w literaturze. Znaczna część prac (2,6,11,13) publikowanych od początku lat 70. podaje, że techniką pastylkową można wykryć od $5\text{ do }10\text{ }\mu\text{g}$ kwarcu i $10\text{ }\mu\text{g}$ krystalalitu; podobnie w bezpośrednich badaniach pyłów na sączkach (9,18,19) wykrywano kwarc i krystalalit



Ryc. 1. Widma IR: (a) kwarcu, (b) krystalalitu.

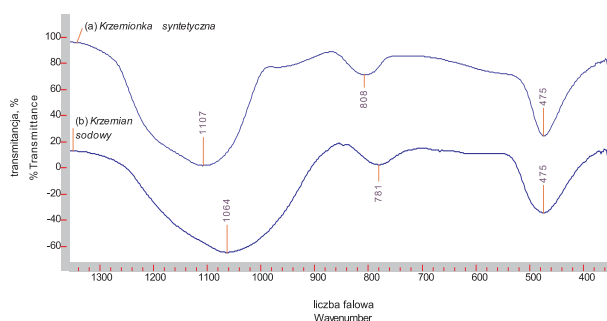
Fig. 1. Infrared absorption spectra of: (a) quartz, (b) cristobalite.



Ryc. 2. Widma IR: (a) pastylki KBr, (b) zsumbowane widmo pastylki KBr i kwarcu o intensywności odpowiadającej granicy wykrywalności, (c) zsumbowane widmo pastylki KBr i krystobalitu o intensywności odpowiadającej granicy wykrywalności.

Fig. 2. Infrared absorption spectra of: (a) KBr pellet, (b) summed up KBr pellet spectrum and quartz spectrum on the detection limit, (c) summed up KBr pellet spectrum and cristobalite spectrum on the detection limit.

w ilościach od 5 do 10 µg. Niezależnie od stosowanej techniki przygotowywania preparatów do badań, lepszą wykrywalność krystalicznych krzemionek z reguły spotyka się w pracach publikowanych od połowy lat 80. (9,18). Prawdopodobnie jest to związane z korzystniejszymi parametrami pracy nowszych typów przyrządów – większą czułością, wyższym stosunkiem sygnału do szumu. Techniczne możliwości nieskomputeryzowanych, dyspersyjnych spektrometrów IR



Ryc. 4. Widma IR substancji bezpostaciowych: (a) krzemionki syntetycznej, (b) krzemianu sodowego.

Fig. 4. Infrared absorption spectra of amorphous substances: (a) synthetic silica, (b) sodium silicate.

uwzględniła metoda oznaczania kwarcu w pyłe całkowitym i respirabilnym opisana w polskich normach (20,21). Pozwala ona oznaczyć 50 µg kwarcu w próbkach o masie nie mniejszej niż 5 mg.

Wykrywanie kwarcu i krystobalitu w ilościach zbliżonych do wartości granicznych możliwe jest tylko w przypadku próbek o niewielu składnikach, w tym niezawierających substancji interferujących. Większość pyłów przemysłowych stanowi jednak skomplikowane mieszaniny wieloskładnikowe. Wyniki badań wpływu krystobalitu oraz niektórych często występujących składników pyłów na wykrywalność kwarcu przedstawiono w tabeli I. Widma tych składników, tj. bez-

Tabela I. Wyniki badań wykrywalności kwarcu przy współwystępowaniu składników interferujących

Table I. Determination of detection limit of quartz in mixtures with interfering components

Składniki interferujące Interfering components	Położenie pasm absorpcji identyfikujących składnik interferujący IR absorption bands position for identification of interfering components cm ⁻¹	Minimalny, procentowy udział kwarcu w mieszaninie ze składnikiem interferującym możliwy do zidentyfikowania na podstawie: The least percentage contents of quartz in mixtures with interfering components			
		zwykłych widm absorpcji Normal absorption spectra		widm przekształconych* Transformed spectra	
		zawartości kwarcu Contents of quartz %	identyfikujące pasma absorpcji Identifying absorption bands cm ⁻¹	zawartości kwarcu Contents of quartz %	identyfikujące pasma absorpcji Identifying absorption bands cm ⁻¹
Krzemionka bezpostaciowa Amorphous silica	1110**, 810**, 475**	10	696, 397, 373	2	798, 779
Krzemian sodowy Sodium silicate	1060**, 780**, 475**	5	798, 779, 696, 397	1	798, 779
Krystobalit Cristobalite	1198, 622**, 387	20	696, 397, 373	5	779, 696
Kaolinit Kaolinite	3697, 3620, 1009, 913***, 538, 431	10	798, 397, 373	5	779, 397
Mikroklin Microcline	1012, 729, 648***, 582, 538	10	798, 696, 397	2	798, 696, 397
Albit Albite	744, 724, 648***, 591***, 425	30	798, 696	3	798, 696
Mullit Mullite	907**, 740**, 576**	10	798, 779, 696, 397	1	798, 779

* Widma pochodne drugiego i czwartego rzędu, widma z rozdzielonymi pasmami absorpcji.

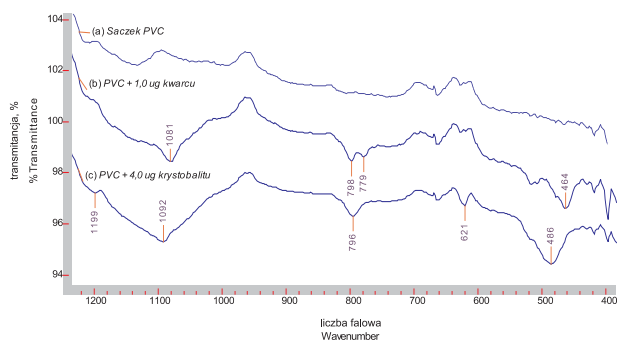
* The second and fourth orders derivative spectra, the deconvolved spectra.

** Pasma szerokie.

** Wide bands.

*** Pasma stosowane do proporcjonalnego odejmowania widm (7).

*** Bands used for scaled absorbance subtraction (7).

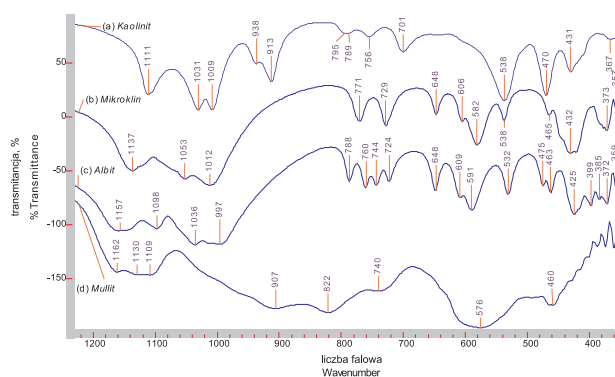


Ryc. 3. Widma IR: (a) sączka PVC, (b) zsumowane widmo sączka PVC i kwarcu o intensywności odpowiadającej granicy wykrywalności, (c) zsumowane widmo sączka PVC i krystalobalitu o intensywności odpowiadającej granicy wykrywalności.

Fig. 3. Infrared absorption spectra of: (a) PVC filter, (b) summed up PVC filter spectrum and quartz spectrum on the detection limit, (c) summed up PVC filter spectrum and cristobalite spectrum on the detection limit.

postaciowej krzemionki i krzemianu sodu, kaolinitu, mikroklinu, albitu i mullitu pokazano na ryc. 4 i 5. Z danych zamieszczonych w tabeli I wynika, że na podstawie zwykłych krzywych absorpcji w badanych przypadkach mieszanin – z wyjątkiem mieszaniny kwarcu z krzemianem sodowym – kwarc wykrywano wówczas, gdy jego zawartość wyniosła od 10 do 30%. Zastosowanie komputerowych przekształceń widm pozwoliło zwiększyć wykrywalność kwarcu od 2 (mieszanina z kaolinitem) do 10 razy (mieszaniny z albitem i mullitem) w zależności od szerokości pasm absorpcji obu składników. W zwykłych widmach absorpcyjnych kwarc najczęściej identyfikowano na podstawie intensywnych, wyraźnie oddzielających się pasm położonych przy liczbach falowych 798, 696 i 397 cm^{-1} . W widmach przekształconych, do wykrywania kwarcu najbardziej odpowiednie okazały się ostre pasma: 798 i 779 cm^{-1} , rzadziej 696 cm^{-1} .

Badania wykrywalności krystalobalitu przy współwystępowaniu kwarcu oraz składników interferujących, przeprowadzone w sposób analogiczny do badań wykrywalności kwarcu, wykazały, że wpływ krzemionki bezpostaciowej i kaolinitu jest taki sam w obu przypadkach badań wykrywalności krystalicznych krzemionek. Poza tym, zwykle widma IR pozwoliły zidentyfikować takie same zawartości polimorficznych odmian SiO_2 także w mieszaninach z albitem i krzemionką bezpostaciową. Natomiast wykrywalność krystalobalitu przy współwystępowaniu kwarcu była 2,5-krotnie niższa, tzn. możliwa po przekroczeniu 50% zawartości, mikroklinu 2-krotnie niższa (przy zawartości co najmniej 20%), a mullitu 3-krotnie (przy zawartości powyżej 30%). Identyfikacja krystalobalitu w obecności składników interferujących, prowadzona w oparciu o widma pochodne lub z rozdzielonymi pasmami absorpcji pozwoliła, tak jak w przypadku kwarcu, znacznie obniżyć próg wykrywalności: do 2% w mieszaninie z bezpostaciową krzemionką i krzemianem sodowym, do 5% z kwarcem i mikroklinem i 10% z albitem i mullitem. O identyfikacji krystalobalitu na podstawie zwykłych widm IR decydowały pasma 622 i 796 lub 1199 cm^{-1} . Natomiast



Ryc. 5. Widma IR minerałów interferujących z kwarcem i krystalobalitem: (a) kaolinitu, (b) mikroklinitu, (c) albitu i (d) mullitu.

Fig. 5. Infrared absorption spectra of minerals interfering in quartz and cristobalite analysis: (a) kaolinite, (b) microcline, (c) albite, (d) mullite.

w widmach pochodnych krystalobalitu wykrywano wyłącznie na podstawie pasm 1199 i 622 cm^{-1} . Pasma 796 cm^{-1} mimo znacznej intensywności okazało się nieprzydatne ze względu na dużą szerokość.

Opisany wyżej wpływ niektórych składników pyłów przemysłowych na wykrywalność polimorficznych odmian krzemionki odnosi się do skrajnych przypadków mieszanin, w których zawartość składnika przeszkadzającego jest od kilku do kilkudziesięciu razy wyższa niż kwarcu czy krystalobalitu. W praktyce, mimo sumowania się niekorzystnego wpływu nawet kilku substancji interferujących, podobne proporcje składników zdarzają się bardzo rzadko. Zdaniem Mileśa (14) w większości pyłów pobieranych ze środowiska pracy można bez przeszkód oznaczyć 1% krystalicznej krzemionki. Uzyskanie tak dużej oznaczalności, a tym bardziej wykrywalności krystalicznych odmian krzemionki, jest możliwe głównie dzięki proporcjonalnemu odejmowaniu widm zidentyfikowanych składników interferujących. Położenie pasm absorpcji potwierdzających występowanie tych składników oraz pasm wykorzystywanych do proporcjonalnego odejmowania ich widm podano w tabeli I. Inny sposób rozwiązywania problemu interferencji podawany przez literaturę (6,9,13,14) polega na stosowaniu technik zwiększających zawartość kwarcu i krystalobalitu w pyłach przez eliminację bądź redukcję zawartości niektórych składników np. usuwanie krzemianów i krzemionki bezpostaciowej podczas ogrzewania z kwasem fosforowym, rozpuszczanie kalcytu i innych węglanów w 9% roztworze kwasu solnego, spalanie substancji organicznych.

WNIOSKI

1. Fourierowska spektrometria w podczerwieni umożliwia wykrywanie 0,5 μg kwarcu techniką pastylkową i 1 μg w badaniach bezpośrednich oraz odpowiednio 1 i 4 μg krystalobalitu, jeśli występują one w próbkach pyłów nie zawierających składników przeszkadzających w identyfikacji.

2. Współwystępowanie polimorficznych odmian krzemionki lub składników interferujących z nimi, takich jak:

bezpostaciowa krzemionka i krzemian sodowy, kaolinit, skalenie (albit, mikroklin), a także mullit, obniża ich wykrywalność na podstawie zwykłych widm absorpcji do 5-50% zawartości w mieszaninach.

3. Stosowanie komputerowych przekształceń widm, takich jak rozdzielanie nakładających się pasm absorpcji, wykorzystywanie widm rzędu drugiego i czwartego, a także proporcjonalne odejmowanie widm składników interferujących od widm mieszanin, znacznie ogranicza, a niekiedy eliminuje niekorzystny wpływ składników pyłów na wykrywalność kwarcu i krystobalitu.

4. Zalety metody – mała masa próbki do badań przy jednoczesnej wysokiej wykrywalności pozwala uznać fourierowską spektrometrię w podczerwieni za metodę odpowiednią do szerokiego stosowania w laboratoriach higieny pracy, oceniających narażenie na pyły przemysłowe.

PIŚMIENNICTWO

1. Polska Norma PN-91/Z-04018/01. Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki. Postanowienia ogólne i zakres normy.
2. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Silica, Vol. 68, IARC, Lyon 1997.
3. Polska Norma PN-91/Z-04018/04. Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym i respirabilnym w obecności krzemianów na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną.
4. Toma S., Goldberg S.: Direct infrared analysis of alpha quartz deposited on filters. *Anal. Chem.* 1972, 44, 431-432.
5. Dodgson J., Whittaker W.: The determination of quartz in respirable dust samples by infrared spectrophotometry – II. The direct analysis of quartz deposited on filters. *Ann. Occup. Hyg.* 1973, 16, 389-395.
6. Coates J.P.: The infrared analysis of quartz and asbestos. Materiały udostępnione przez Perkin - Elmer Polska Sp. z o.o., Warszawa.
7. Foster R., Walker R.: Quantitative determination of crystalline silica in respirable-size dust samples by infrared spectrophotometry. *Analyst* 1984, 109, 1117-1127.
8. Health and Safety Executive: Quartz in respirable airborne dusts – Laboratory method using infrared spectroscopy (Direct method). MDHS 37, Handbook of occupational hygiene. HSE, London 1987.
9. Lorberau C.: Investigation of the determination of respirable quartz on filter media using Fourier transform infrared spectrophotometry. *App. Occup. Environ. Hyg.* 1990, 5, 348-349.
10. 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.
11. Zeller M.: Determination of quartz: KBr pellet method. W: *Infrared methods in air analysis*. Nicolet Instruments of Discovery, USA. Materiały udostępnione przez Panalytica Sp. z o.o., Warszawa.
12. Health and Safety Executive: Quartz in respirable airborne dusts – Laboratory method using infrared spectroscopy (KBr disc technique). MDHS 38, Handbook of occupational hygiene. HSE, London 1984.
13. National Institute for Occupational Safety and Health: Silica crystalline by IR (NIOSH Method 7602). NIOSH Manual of analytical methods. Wyd. 4. NIOSH, Washington 1994.
14. Miles W.J.: Issues and controversy: The measurement of crystalline silica; Review paper on analytical methods. *Ann. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1999, 60, 396-402.
15. Van Der Marel M.W., Beutelspacher W.: Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam 1976.
16. Sadtler IR digital spectra library: Minerals and clays.
17. Taylor D.G., Nenadic C.M., Crable J.V.: Infrared spectra for mineral identification. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1970, 31, 100-108.
18. 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.
19. Madsen F.A., Mike C.R., Cee R.: Review of quartz analytical methodologies: Present and future needs. *App. Occup. Environ. Hyg.* 1995, 10, 991-1002.
20. Polska Norma PN-91/Z-04018/02. Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.
21. Polska Norma PN-91/Z-04018/03/ Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe respirabilnym na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.

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

Nadesłano: 19.06.2001

Zatwierdzono: 14.09.2001