APPLICATION NOTE

FT-IR Spectroscopy

Author:

Maurycy Menke

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki metodą spektrometrii w podczerwieni

WSTĘP

Wolna krystaliczna krzemionka to ogólna nazwa odmian dwutlenku krzemu, np. α-kwarcu i krystobalitu. Występują one powszechnie w pyłach przemysłowych, stanowiąc poważne zagrożenie dla zdrowia jako potencjalne czynniki rako- i pylicotwórcze. Z tego powodu koniecznym jest stały pomiar zawartości krzemionki w powietrzu w środowisku pracy zakładów przemysłowych[1].

Powszechnie stosowaną metodą jest analiza kolorymetryczna[2]. Ma ona jednak poważne ograniczenia: ilość pyłu wymagana do sporządzenia próbki (4 – 10 mg), oznaczalność (0,05 mg), niemożność stosowania w obecności fluoru, szkła i szkła kwarcowego. Również samo przygotowanie próbki jest dość skomplikowane – składa się na nie m. in. roztwarzanie, filtrowanie, przemywanie osadu, stosowanie aż dziewięciu różnych odczynników. W obecnych warunkach tak duża masa trudna jest do zaaspirowania na stanowisku pracy w rozsądnym czasie, zawartość krzemionki na ogół nie przekracza kilkunastu mikrogramów, a laboratoria dążą do jak największej prostoty analizy.

PerkinElmer®
For the Better

Obecnie coraz częściej opracowywane są metody pozwalające na pomiary na niższym poziomie detekcji oraz charakteryzujące się łatwiejszym przygotowaniem próbki. Jedną z nich jest spektrometria w podczerwieni. Szczególnie przydatny jest obszar tzw. średniej podczerwieni, przypadający na zakres 4000–400 cm^{-1} (2.5–25 µm). Pozwala on obserwować drgania oscylacyjne cząsteczek, które są na tyle złożone i charakterystyczne dla danej konfiguracji atomów, że zwykło się je nazywać „molekularnymi odciskami palców". Każdy związek chemiczny, w tym również np. jego odmiany izomeryczne, posiada własne, unikalne widmo, dzięki czemu spektroskopia podczerwieni pozwala na jakościową analizę badanych substancji. Inną zaletą tej techniki jest także możliwość jej stosowania w analizie ilościowej. Zgodnie z prawem Lamberta – Beera ubytek energii promieniowania jest proporcjonalny do grubości próbki i jej stężenia. Innymi słowy, im więcej cząsteczek pochłonie promieniowanie, tym mniejsza będzie jego intensywność na detektorze. Analiza techniką spektroskopii w podczerwieni potrafi zatem wykazać nie tylko, z jakim związkiem mamy do czynienia, ale też w jakim stężeniu on występuje.

W niniejszym artykule opisana została metoda oznaczania α-kwarcu i krystobalitu oraz korekcji uzyskanego wyniku o zawartość zanieczyszczenia (kaolinitu).

APARATURA I ODCZYNNIKI

Widma związków zmierzono za pomocą spektrometru podczerwieni Spectrum Two z detektorem DTGS, firmy PerkinElmer (Rysunek 1).

Rysunek 1. Spektrometr PerkinElmer Spectrum Two.

Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej użyto substancji wzorcowych National Institute of Standards and Technology (NIST): SRM 1878a (respirabilny α-kwarc; 93,7%± 0,21%) i SRM 1879a (respirabilny krystobalit; 88,2%± 0,4%). Badane substancje zostały przygotowane w postaci pastylek o średnicy 13 mm, zgniecionych za pomocą prasy o sile nacisku 10 ton, przy zastosowaniu pompy próżniowej. Jako odnośnika i związku rozcieńczającego użyto spektralnie czysty bromek potasu firmy Sigma-Aldrich. Próbki roztarto w moździerzu agatowym o średnicy 6 cm. Do sporządzenia tabletek zastosowano wyjściową mieszaninę oznaczanego związku z KBr o stosunku 10:1000. Naważki przygotowano za pomocą wagi Sartorius MC210S (5 miejsc po przecinku).

WYKONANIE KRZYWEJ KALIBRACJI

Przygotowano wzorce do krzywej kalibracyjnej α-kwarcu i krystobalitu, stosując pastylki KBr o masie ok. 300 mg, zawierające odpowiednie ilości oznaczanej substancji (Tabela 1 i 2):

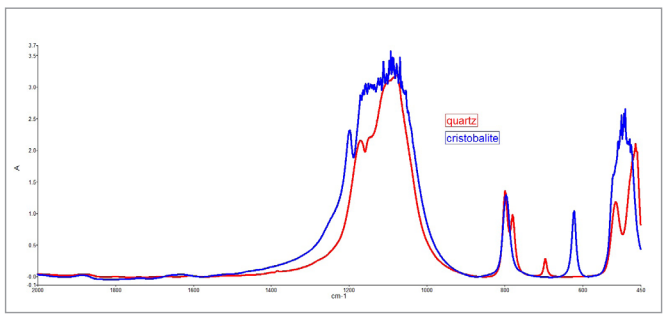
Tabela 1. Wzorce krzywej kalibracyjnej α-kwarcu.

nr	zawartość [mg/tabletkę]
1	1.0022
2	0.5011
3	0.2555
4	0.1278
5	0.0637
6	0.0319
7	0.0160
8	0.0080
9	0.0040
10	0.0020

Tabela 2. Wzorce krzywej kalibracyjnej krystobalitu.

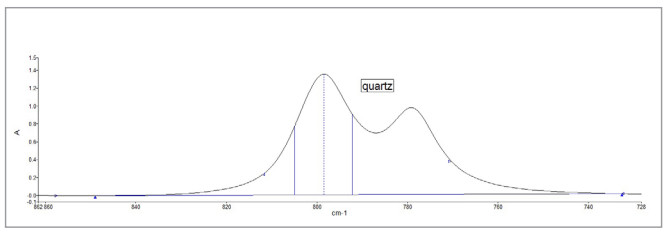
nr	zawartość [mg/tabletkę]
1	1.0022
2	0.5011
3	0.2555
4	0.1278
5	0.0637
6	0.0319
7	0.0160
8	0.0080
9	0.0040
10	0.0020

Widma IR zapisano w funkcji transmitancji, w zakresie 2000 – 450 cm^{-1}, w rozdzielczości 4 cm^{-1}, dla 4 uśrednionych skanów, stosując jako odnośnik czysty KBr. Ze względu na możliwą niejednorodność próbki, każdą pastylkę zmierzono trzykrotnie, w pozycji 0, 120 i 240 ° uśredniając widmo. Tak utworzone widmo poddano korekcji linii bazowej i wyrażono w funkcji absorbancji (Rysunek 2).

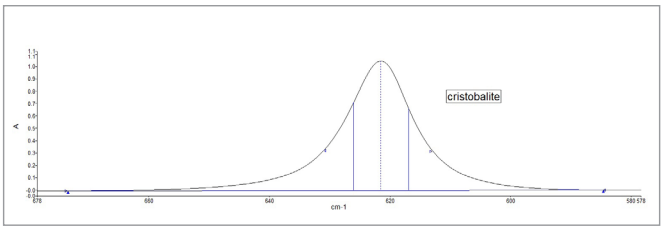


Rysunek 2. Widma w podczerwieni wzorca α-kwarcu (1 mg) i krystobalitu (1.5 mg).

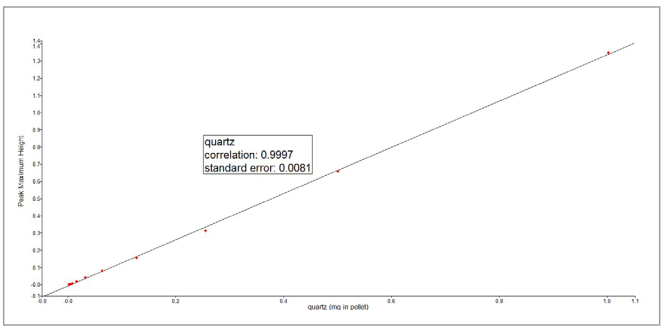
Przygotowane w powyższy sposób widma użyto do utworzenia krzywej kalibracyjnej, stosując program Spectrum Quant. Spośród charakterystycznych pasm α-kwarcu i krystobalitu wybrano odpowiednio 798 i 621 cm^{-1}. W metodach zastosowano następujące parametry: zależność liniowa, maksymalna wysokość pasma, dwupunktowa linia bazowa (Rysunek 3 i 4).



Rysunek 3. Algorytm wyboru pasma α-kwarcu.

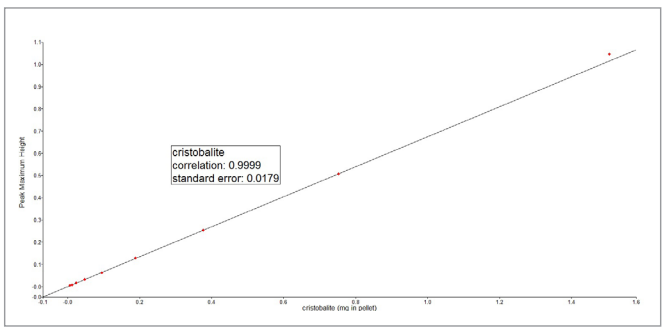


Rysunek 4. Algorytm wyboru pasma krystobalitu.



Rysunek 5. Krzywa kalibracyjna α-kwarcu.

Uzyskano następujące wykresy kalibracyjne (Rysunek 5 i 6):

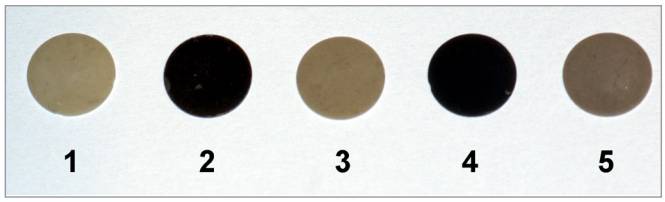


Rysunek 6. Krzywa kalibracyjna krystobalitu.

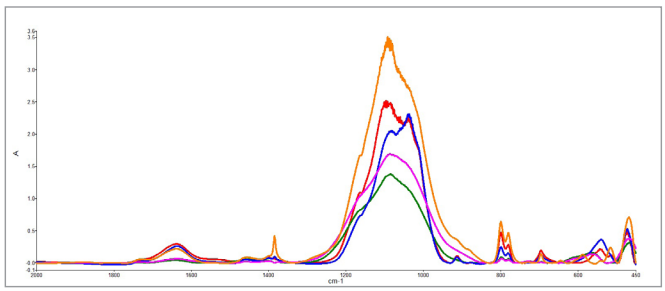
Należy tu zaznaczyć, że powyższe metody charakteryzują się szerokim zakresem zawartości (trzy rzędy: mg – µg). Wiąże się to z większym błędem oznaczania w obszarze niskich stężeń. Problem ten można rozwiązać, stosując osobne metody dla dolnego i górnego zakresu.

ANALIZA PRÓBKI RZECZYWISTEJ

Przygotowano pięć filtrów polipropylenowych z osadzonymi na nich pyłami pochodzącymi z różnych obszarów kopalni węgla kamiennego. Każdy z nich poddano pirolizie w tyglu porcelanowym umieszczonym w piecu muflowym (400 °C przez dwie godziny, następnie 600 °C przez pół godziny). Co dość charakterystyczne w takich przypadkach, każda próbka odbiega wyglądem od pozostałych. Cecha ta jest widoczna zarówno w zakresie światła widzialnego po sporządzeniu tabletki (Rysunek 7), jak i przy pomiarze widma w podczerwieni (Rysunek 8).



Rysunek 7. Pastylki KBr zawierające próbki pyłów.



Rysunek 8. Widma w podczerwieni pastylek zawierających próbki pyłów.

Widma próbek zmierzono i przetworzono identycznie jak widma wzorcowe (zakres 2000 – 450 cm^{-1}, rozdzielczość 4 cm^{-1}, 4 skany, uśrednienie pomiaru dla pozycji 0, 120 i 240 °, korekcja linii bazowej). Następnie określono zawartość α-kwarcu i krystobalitu, korzystając ze sporządzonej wcześniej metody.

Tabela 3. Wyniki oznaczania zawartości α-kwarcu i krystobalitu w próbkach pyłów.

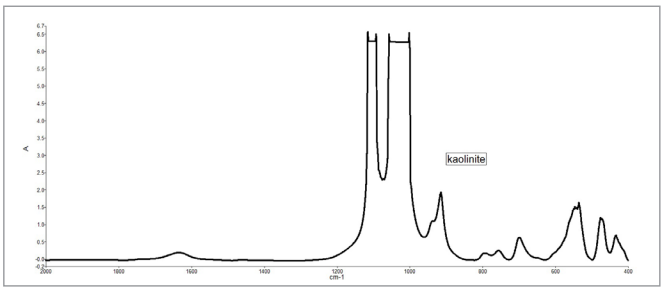
nr	zawartość α-kwarcu [mg/tabletkę]	zawartość krystobalitu [mg/tabletkę]
1	0.3571 ± 0.0198	0.0216 ± 0.0443
2	0.0744 ± 0.0198	0
3	0.1968 ± 0.0196	0
4	0.0561 ± 0.0198	0
5	0.4858 ± 0.0204	0

Pasmo α-kwarcu, na podstawie którego wyznaczono jego zawartość (798 cm^{-1}), występuje w tym samym miejscu, co pasmo krystobalitu. Dlatego dla próbki 1 zmniejszono uzyskany wynik zawartość α-kwarcu o zawartość krystobalitu, uzyskując wartość 0.3355 mg/tabletkę. Innym sposobem w takich przypadkach, jest oznaczenie α-kwarcu w oparciu o pozostałe pasma charakterystyczne (779 lub 696 cm^{-1}).

INTERFERENCJE

Różne odmiany krzemionki cechują się występowaniem pasm w podobnych obszarach. Do najpopularniejszych związków zakłócających pomiar krzemionki należą: kaolinit, skalenie potasowe i sodowo-wapniowe szeregu albit-anortyt, mullit, polimorficzne odmiany SiO_2, bezpostaciowa krzemionka i krzemiany[1]. Wynikiem ich obecności jest pozorna zmiana zawartości poszczególnych składników mieszanin, a czasem nawet ukrywanie obecności niektórych z nich. Z tego powodu konieczna jest próba identyfikacji możliwych zanieczyszczeń próbki oraz uwzględnienie ich wpływu na wynik końcowy oznaczania badanej substancji. Można to wykonać na dwa sposoby. Pierwszym, dającym lepsze rezultaty, jest sporządzenie krzywej kalibracyjnej na podstawie charakterystycznego pasma, drugim – wykonanie korekcji z wykorzystaniem pojedynczego widma czystego związku.

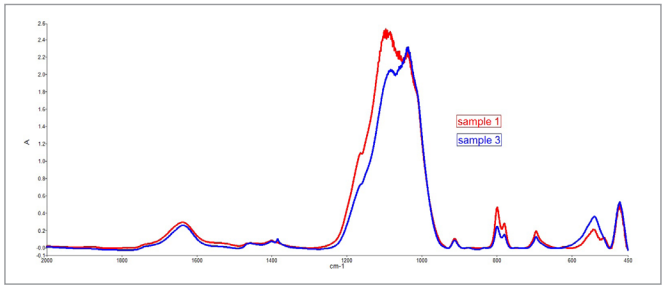
Dla przykładu, w widmie kaolinitu (Rysunek 9) znajduje się pasmo przy 795 cm^{-1}, który zawyża zawartość α-kwarcu wyznaczoną na podstawie pasma przy 798 cm^{-1}. W widmie tym znajduje się też inne pasmo charakterystyczne przy 914 cm^{-1}, nie dające takiego efektu.



Rysunek 9. Widmo w podczerwieni wzorca kaolinitu (1.7 mg).

Dla takiego widma oblicza się współczynnik korekcji, mnożąc stosunek wysokości wspomnianych pasm (H_{795}/H_{914}) przez współczynnik kierunkowy (a) krzywej kalibracyjnej α-kwarcu. Następnie korekcję zawartości kaolinitu w próbce rzeczywistej wykonuje się mnożąc wysokość pasma przy 914 cm^{-1} przez współczynnik korekcji. Uzyskany wynik to zawartość kaolinitu w próbce, którą odejmuje się od zawartości α-kwarcu wyznaczonej na podstawie pasma przy 798 cm^{-1}.

Stosując takie podejście, skorygowano uzyskane wcześniej zawartości α-kwarcu w próbkach 1 i 3 (Rysunek 10):



Rysunek 10. Infrared spectra of pellets containing dust samples, having in its composition α-quartz and kaolinite.

Tabela 4. Wyniki oznaczania zawartości α-kwarcu w próbkach pyłów, skorygowane o zawartość kaolinitu.

nr	przed korekcją [mg/tabletkę]	po korekcji [mg/tabletkę]
1	0.3355	0.3247
3	0.1967	0.1878

WNIOSKI

Uzyskane wyniki świadczą, że spektroskopia podczerwieni jest bardzo dobrą techniką do oznaczania zawartości pyłów respirabilnych. Główną jej zaletą jest uproszczony proces przygotowania próbki oraz lepszy poziom detekcji. Aparat Spectrum Two oferuje wysoką dokładność i precyzję, a także stabilność pomiaru. Sterujący nim program Spectrum 10 zapewnia łatwość obsługi oraz możliwość szybkiej obróbki danych. Wszystko to czyni produkty firmy PerkinElmer idealnym rozwiązaniem dla laboratorium badań środowiskowych.

LITERATURA

1. Maciejewska A.: Wolna krystaliczna krzemionka możliwości i ograniczenia wykrywania oraz oznaczania w pyłach metodą fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni (FT-IR). Medycyna Pracy, 2001; 52; 5; 337—341

2. Polska Norma PN-91/Z-04018/04. Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyle całkowitym i respirabilnym w obecności krzemianów na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną.

PerkinElmer, Inc.
940 Winter Street
Waltham, MA 02451 USA
P: (800) 762-4000 or
(+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com

For a complete listing of our global offices, visit www.perkinelmer.com/ContactUs

Copyright ©2013, PerkinElmer, Inc. All rights reserved. PerkinElmer® is a registered trademark of PerkinElmer, Inc. All other trademarks are the property of their respective owners.

011234__POL_01