

dr EWA GAWĘDA
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Pentatlenek wanadu w środowisku pracy – zagrożenia i oznaczanie

Wanad tworzy związki na kilku stopniach utlenienia od +2 do +5. Wartościowościom tym odpowiadają tlenki VO , V_2O_3 , VO_2 i V_2O_5 . Dwa pierwsze mają charakter zasadowy, pozostałe lekko kwaśny.

Pentatlenek wanadu (V_2O_5), najpopularniejszy ze związków wanadu – jest to czerwono-żółty lub czerwony proszek (występuje w formie amorficznej lub krystalicznej). Temperatura topnienia tego związku wynosi 690°C , wrzenia 1750°C (w tej temperaturze następuje rozkład), a gęstość $3,36 \text{ g/cm}^3$. W wodzie rozpuszcza się niezbyt dobrze ($0,8 \text{ g/l}$), natomiast dobrze rozpuszcza się w kwasach i zasadach – nie rozpuszcza się w alkoholu etylowym. Rozpuszczalność we krwi wynosi 47 mg/100 ml , w soku żołądkowym 90 mg/100 ml . Otrzymuje się go przez prażenie wanadanu amonowego w temperaturze niższej od temperatury topnienia V_2O_5 , a następnie długotrwałym utrzymywaniu w strumieniu chlorowodoru w temperaturze $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

Pentatlenek wanadu jest ważnym katalizatorem w produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową, utlenianiu naftalenu do bezwodnika ftalowego i innych procesach utleniania. W przemyśle szklarskim stosowany jest do produkcji szkła absorbującego promieniowanie nadfioletowe. Występuje ponadto w przemyśle farb i lakierów, farbiarstwie i fototechnice. Narażenie na ten związek występuje również podczas oczyszczania pieców w elektrocieplowniach opalanych mazutem (ropa naftowa jest zwykle zanieczyszczona związkami wanadu) oraz podczas remontów reaktorów chemicznych, w których do produkcji (np. kwasu siarkowego metodą kontaktową) używany był jako katalizator pentatlenek wanadu.

Do zatruc wanadem dochodzi podczas wytapiania wanadu (proces częściowo bez osłon), otrzymywania i stosowania pentatlenku wanadu, a przede wszystkim u ludzi zatrudnionych przy czyszczeniu kotłów opalanych olejami i ropą, zanieczyszczonymi związkami wanadu. Stężenia V_2O_5 w powietrzu stwierdzone podczas czyszczenia pieców podawane przez różnych autorów mieszczą się w granicach $0,3\text{--}60 \text{ mg/m}^3$.

Narażenie w warunkach przemysłowych występuje na pentatlenek wanadu w postaci dymów i pyłów. Z toksykologicznego punktu widzenia V_2O_5 jest najważniejszym związkiem wanadu, co wynika z jego najszerszego zastosowania, jak i najsilniejszego działania toksycznego. Toksyczność pentatlenku wanadu wchłanianego drogą inhalacyjną jest zależna od stopnia dyspersji aerozolu. Bardziej toksyczny jest dym V_2O_5 , który jako aerozol kondensacyjny zawiera w większości cząsteczki o rozmiarach $<5 \text{ nm}$, co ułatwia wchłanianie w płucach. Pył V_2O_5 , który jest aerozolem o większych rozmiarach ziaren jest gorzej wchłaniany, a tym samym mniej toksyczny.

Wchłaniany głównie w drogach oddechowych wywołuje zarówno zatrucia ostre, jak i przewlekłe. Wchłania się również po podaniu dożołądkowym i podskórnym. Ostre zatrucia inhalacyjne prowadzą do stanów zapalnych gardła, oskrzeli i płuc objawiających się silnym kaszlem niekiedy tak ciężkim, że może doprowadzić do śmiertelnego krwotoku. Obserwowano również podrażnienie spojówek i śluzówki nosa. Aerozole tlenków wanadu wywołują niekiedy ostrą alergiczną odpowiedź ustroju w formie napadów astmy oskrzelowej i skurczów oskrzeli. Wczesne symptomy ostrego zatrucia wanadem obserwuje się już po upływie $0,5\text{--}1$ godziny narażenia, ulegają one osłabieniu po 3 dniach od chwili przerwania narażenia. W warunkach kontaktu przewlekłego obserwuje się liczne objawy ogólnoustrojowego działania wanadu. Zatrucia przewlekłe poza wymienionymi – powodują wiele innych objawów jak: uporczywe zaparcia, bóle i zawroty głowy, podwyższenie ciśnienia krwi, bledź skóry, drżenie rąk, objawy hysterii lub apatii czy depresji, drżenie rąk i palców, zaburzenia wzroku do ślepoty włącznie, astmę itd. Ponadto obserwowano zmiany

we krwi (podwyższenie, a następnie obniżenie liczby erytrocytów) oraz w moczu – pojawienie się krwinek czerwonych czy białka. Jednym z charakterystycznych objawów jest tzw. zielony język. Związki wanadu mogą też powodować zmiany w układzie nerwowym.

Stwierdzano również zmiany skórne typu egzemy występujące głównie na twarzy, dłoniach i przedramionach. Dotychczas nie notowano odległych skutków narażenia na wanad i jego związki u ludzi eksponowanych zawodowo. Brak jest też danych sugerujących kancerogenne działanie związków wanadu.

Wydaje się, że główny problem stanowi ekspozycja w przemyśle na stosunkowo wysokie stężenia aerozoli wanadu i pentatlenku wanadu, przy czym ekspozycja ta ma najczęściej charakter kilkudniowych incydentów, powtarzanych okresowo (pracownicy wytwórni kwasu siarkowego i elektrocieplowni, czy rafinerii). Rzadziej natomiast mamy do czynienia z narażeniem występującym systematycznie, codziennie powtarzanym, jednakże przy niskich stężeniach w powietrzu środowiska pracy.

Narządami kumulującymi wanad w organizmie są kości, płuca, wątroba i nerki. Może być ponadto zatrzymywany w tkance tłuszczowej i tłuszczu zawartym w surowicy. Wanad wchłonięty drogą inhalacyjną wydalany jest z ustroju głównie z moczem, $10\text{--}20\%$ wydalane jest z kałem.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w załączniku do rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. RP nr 79, poz. 513 z 27 czerwca 1998 r.) wynosi obecnie dla pentatlenku wanadu (wanadu pięciotlenku):

Praca wykonana w ramach Programu Wieloletniego (b. SPR-1) pn. „Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy” dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych

a) dymy 0,05 mg/m³
 b) pyły 0,05 mg/m³
 a najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh):

a) dymy 0,1 mg/m³
 b) pyły 0,5 mg/m³

Zgodnie z wykazem niebezpiecznych substancji chemicznych (załącznik do rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 r. – Dz.U. RP załącznik do nr 105, poz. 671 z 10 września 1997 r.) pentatlenek wanadu został zaliczony do substancji szkodliwych (oznakowanie X_n), a rodzaje zagrożeń, jakie może powodować to R20 (działa szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową).

Polska norma PN-78/Z-04109/01 [1] zawierająca metodę oznaczania pentatlenku wanadu na stanowiskach pracy jest przewidziana do wycofania, gdyż nie spełnia wymagań obecnie wdrażanej jako PN normy europejskiej EN 482 [2]. Zakres stężeń V₂O₅ jaki można oznaczać na stanowiskach pracy z zastosowaniem tej metody wynosi 0,18–14,4 mg/m³, nie jest więc dostosowany do aktualnie obowiązującej wartości NDS co sprawia, że nie można jej wykorzystywać do przeprowadzania oceny narażenia zawodowego. Metoda według Polskiej Normy polega na przepuszczeniu przez sącdek bibułowy 200 l powietrza w celu osadzenia na nim pyłu związku, mineralizacji próbki mieszaniną kwasu siarkowego i azotowego oraz wytworzeniu potrójnego heterokwasu wanado-fosforo-wolframowego (reakcja z kwasem ortofosforowym oraz wolframianem sodu). Otrzymane w wyniku reakcji zielonkawo-żółte zabarwienie jest podstawą oznaczania spektrofotometrycznego ($\lambda = 400$ nm). Metody tej nie można stosować w badanej próbce powietrza w obecności: potasu, tytanu, cyrkonu, bizmutu, antymonu, cyny i molibdeny. Ponieważ możliwe do przeprowadzenia modyfikacje metody podanej w PN (jak np. zwiększenie objętości pobieranego powietrza, czy zmniejszenie objętości roztworu badanej próbki) nie pozwoliły na osiągnięcie wymaganego poziomu oznaczalności, konieczne było opracowa-

nie nowej metody oznaczania, najlepiej z zastosowaniem bardziej nowoczesnej techniki analitycznej.

Badania przeprowadzono w celu opracowania znormalizowanej metody oznaczania pentatlenku wanadu w powietrzu na stanowiskach pracy dostosowanej do obecnie obowiązującej wartości NDS, a więc umożliwiającej oznaczanie związku przynajmniej w zakresie od 0,01 do 0,1 mg/m³.

W literaturze można znaleźć bardzo dużo danych nt. oznaczania wanadu i jego związków w różnych środowiskach. Najczęściej obecnie stosowaną do oznaczania metali (również wanadu) i ich związków w różnych środowiskach, także w próbkach powietrza, jest technika absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA). W szczególności NIOSH [3] rekomenduje do oznaczania dymów V₂O₅ w powietrzu na stanowiskach pracy metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetwą grafitową i deuterową lukową korekcją tła. Próbkę powietrza należy pobierać przy użyciu filtrów membranowych z estrów celulozy o średnicach: porów 0,8 μ m i sączka 37 mm. Osadzone na sączku pentatlenek wanadu rozpuszcza się w roztworze 0,01 mol/l NaOH i oznacza metodą bezpłomieniową ASA przy długości fali 318,4 nm. Temperatura suszenia wynosi 125°C (czas 45 s), spopielenia 500°C (czas 10 s), atomizacji 2700°C (20 s). Zastosowanie roztworu wodorotlenku sodu pozwala wyeliminować potencjalne interferencje pyłu żelazowwanadu. Metodą tą można oznaczać V₂O₅ w zakresie od 0,06 do 0,29 mg/m³ przy pobraniu 22,5 l powietrza (przepływ – 1,5 l/min) i objętości roztworu badanej próbki – 10 ml.

Metoda płomieniowa ASA z płomieniem podtlenek azotu – acetylen pozwala oznaczać przy dł. fali 318,4 nm stężenia wanadu na poziomie kilku μ g w 1 ml. Czulość jej wynosi 0,43 mg/l [4]. W oznaczaniu przeszkadza obecność dużych ilości glinu, tytanu, żelaza oraz anionu kwasu fosforowego (powodują podwyższenie sygnału). Wpływy te można maskować np. dodając do roztworów wzorcowych oraz badanej próbki 0,5% (w/V)

roztwór glinu. Metoda płomieniowa może być stosowana do oznaczania stosunkowo dużych ilości wanadu (ułamki procentów), oznaczano nią z powodzeniem V w rudach [5].

Zaletą stosowania metody bezpłomieniowej ASA jest nie tylko wysoka czułość, lecz także brak istotnych wpływów obecności w badanej próbce kationów innych metali oraz anionów kwasów. Istnieją co prawda doniesienia o wpływach Na, Mg, Al i Fe, stwierdzano je jednak dopiero dla ilości tych metali przewyższających 500 razy ilości wanadu w badanych próbkach [6].

Pentatlenek wanadu oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej jako wanad. Ponieważ jednak w warunkach krajowego przemysłu V₂O₅ nie towarzyszą ani metaliczny wanad ani inne jego związki, może ona być zastosowana do jego oznaczania w środowisku pracy. Wstępnie przeprowadzone badania wykazały, jak można się było tego spodziewać, że zastosowanie metody płomieniowej ASA nie pozwoli uzyskać koniecznego poziomu oznaczania pentatlenku wanadu w powietrzu na stanowiskach pracy. Jako podstawę nowej znormalizowanej metody oznaczania V₂O₅ przyjęto zatem technikę bezpłomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetwą grafitową.

Parametry oznaczania

Jako punkt wyjścia przyjęto parametry oznaczania (w szczególności program temperaturowy) podane w przepisie zamieszczonym w bibliotece metod oznaczania zaproponowanych przez producenta spektrofotometru absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetwą grafitową i korekcją tła Zeemana Varian SpectrAA 880. Program temperaturowy obejmuje 9 kroków, z których każdy trwa przez określony czas. Według tego przepisu np. temperatura atomizacji próbki (przede wszystkim ta temperatura decyduje o czułości metody) powinna wynosić 2700°C. Przeprowadzone badania wykazały, że wanad można z powodze-

niem oznaczać stosując zaproponowaną metodę analityczną. Optymalna temperatura atomizacji faktycznie wynosi 2700°C (czas 3,3 s), temperatura spopielenia 1000°C (czas 8 s), a suszenia 95°C (czas 40 s). Metoda ta jest bardzo czuła, a samo wykonanie nie sprawia większych problemów (nie trzeba np. stosować modyfikatorów, co jest w przypadku oznaczania niektórych metali, np. cyny – konieczne). Przeprowadzone badania wykazały ponadto, że w przypadku oznaczania wana-du pomiary absorbancji można wykonywać zarówno w trybie: wysokość pików jak i powierzchnia pików (nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskiwanych wynikach).

Oznaczanie prowadzono dla linii analitycznej o długości fali 318,5 nm, prądu zasilania lampy – 20 mA, szerokości szczeliny – 0,5 nm. Objętość wstrzykiwanej próbki wynosiła 10 µl (objętość całkowita 20 µl).

Dokładny tok postępowania przy oznaczaniu wana-du metodą bezpłomieniową ASA w próbkach powietrza na stanowiskach pracy podano w procedurze analitycznej opublikowanej w [7]. Procedurę tę opracowano na podstawie przedstawionych dalej wyników badań. Jest ona podstawą projektu Polskiej Normy, która zastąpi normę PN-78/Z-04109/01 [1].

Krzywa wzorcowa oraz precyzja

Krzywa wzorcowa wykonywana była z jednego roztworu (tzw. bulk solution) o stężeniu wana-du 100 ng/ml, przy użyciu automatycznego dozownika próbek. Każdy z roztworów wzorcowych wstrzykiwany był do kuwety grafitowej dwukrotnie, a cały pomiar całkowicie zautomatyzowany. Skład roztworu stosowanego do rozcieńczania (make-up) był identyczny jak matrycy (0,01 mol/l NaOH). Stężenia wana-du w roztworach wzorcowych wynosiły 20, 50, 100 i 200 ng/ml. Przygotowano 3 niezależne roztwory wzorcowe o stężeniu 100 ng/ml i przeprowadzono 3-krotnie wzorcowanie spektrometru. Krzywa wzorcowa w całym zakresie stężeń wana-du 20–200 ng/ml ma charakter liniowy. Wyrażony w procentach

współczynnik zmienności CV obliczony dla 3 serii wzorcowania wynosi 2,1%.

Dokonano również oceny oznaczeń kalibracyjnych dla poszczególnych roztworów wzorcowych. Przygotowywano po 7 niezależnych próbek o tym samym stężeniu i mierzono absorbancję (oraz stężenie) w trybie wstrzykiwań pojedynczych w odniesieniu do krzywej wzorcowej, którą sporządzał aparat. Uzyskane wartości absorbancji wykazują dobrą powtarzalność. Względne odchylenie standardowe S_r wynosi bowiem dla stężenia wana-du 50 ng/ml (co odpowiada ok. 1/2 wartości NDS pentatlenku wana-du) – 0,008 (współczynnik zmienności 0,8%).

Pobieranie próbek powietrza i badanie stopnia odzysku

W metodzie wg NIOSH [3] do pobierania próbek powietrza zanieczyszczonego dymami pentatlenku wana-du stosuje się sączki membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,8 µm. Sączki takie (ewentualnie o średnicy porów 1,5 µm) są również stosowane w Polsce do pobierania próbek powietrza przy oznaczaniu pyłów i dymów różnych metali, jak również ich związków w środowisku pracy. Szybkość przepływu powietrza podczas pobierania próbek wynosi na ogół w przypadku poboru stacjonarnego 20 l/min, a indywidualnego – 2 l/min lub mniej. Taką metodykę pobierania próbek powietrza zastosowano również w metodzie oznaczania pentatlenku wana-du, która będzie podstawą odpowiedniej polskiej normy. Objętość powietrza jaką należy pobrać, aby oznaczać V na założonym poziomie (od ok. 20 ng/ml, co odpowiada około 36 ng/ml V_2O_5) powinna wynosić 200 l (objętość analizowanego roztworu próbki – 50 ml).

Następnym etapem analizy jest przygotowanie pobranej próbki powietrza do oznaczania. Zastosowano metodykę według NIOSH [3], zgodnie z którą do wymywania osadzonego na sączku V_2O_5 używa się 0,01 mol/l NaOH.

W celu określenia stopnia odzysku wana-du z sączka przeprowadzono następujące badania. Na sączki umieszczone w zlewkach naniesiono po 20 i 200 µl

roztworu wzorcowego pośredniego pentatlenku wana-du o stężeniu wana-du 10 µg/ml i pozostawiono do wyschnięcia (na ok. 1 h). Następnie do każdej zlewki dodano po 2 ml 0,01 mol/l NaOH i ogrzewano na płycie grzejnej o temperaturze około 50°C, przez około 1/2 h. Następnie zawartość każdej zlewki przeniesiono ilościowo 2–3 porcjami 0,01 mol/l NaOH do kolbki o pojemności 10 ml i uzupełniono jej zawartość do kreski tym roztworem. Równolegle przygotowano w identyczny sposób z czystych sączków roztwory odniesienia i roztwory porównawcze, które stanowiły odpowiednio przygotowane roztwory wzorcowe o stężeniu 20 oraz 200 ng/ml. Przy zastosowaniu podanego wyżej sposobu przygotowania próbki do oznaczania, odzysk z sączka jest w granicach błędu 100% (współczynnik zmienności wynosi 2,9%). Pobrane na stanowisku pracy próbki powietrza wykazują dużą trwałość – mogą być przechowywane w lodówce przez co najmniej 2 tygodnie.

Zakres stężeń wana-du w powietrzu, jaki można oznaczać przy zastosowaniu opracowanej metody, wynosi dla próbki powietrza o obj. 200 l i objętości roztworu badanej próbki 50 ml: 0,005–0,05 mg/m³, co odpowiada zakresowi stężeń pentatlenku wana-du: 0,009–0,09 mg/m³ (1 mg wana-du odpowiada 1,78 mg V_2O_5).

Wpływ substancji towarzyszących

Jak wynika z literatury obecność substancji towarzyszących nie stwarza w przypadku oznaczania wana-du metodą ASA z kuwetą grafitową poważniejszych problemów. W przypadku oznaczania pentatlenku wana-du obecność w środowisku pracy substancji współwystępujących tym bardziej nie powinna stanowić problemu. Inne metale, jak również wana-du metaliczny, czy inne związki wana-du oraz żelazowana-du nie występują w zasadzie razem z V_2O_5 w środowisku pracy. Przed potencjalnym wpływem tych czynników zabezpiecza zresztą sposób przygotowania próbki do analizy (rozpuszczanie w 0,01 mol/l NaOH). Problem mogłaby natomiast stanowić obecność anionów kwasów w badanej próbce, w szczególności anionu kwasu siarkowego. Przeprowadzono badania mające na celu

stwierdzenie, czy obecność substancji współwystępujących może mieć wpływ na wynik oznaczania wanadu opracowaną metodą. W tym celu przygotowano próbki, które zawierają oprócz V (w ilości 50 ng/ml) aniony: SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- w znacznym nadmiarze w stosunku do ilości wanadu, a także wybrane metale. Stwierdzono, że obecność w badanej próbce tych anionów, ani kationów nie wpływa na wynik oznaczania wanadu metodą ASA z kuwetą grafitową w przyjętych warunkach atomizacji nawet dla stężeń 20 mg/ml. Wyznaczone stężenia wanadu były w granicach błędu równe stężeniu wanadu w odpowiedniej próbce wzorcowej. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli.

*
* *

Z przeprowadzonych badań wynika, że metoda bezplamieniowa absorpcyjnej spektrometrii atomowej wykorzystująca atomizację w kuwecie grafitowej (z korekcją tła Zeemana) może być stosowana do oznaczania stężeń wanadu w powietrzu na stanowiskach pracy. Oznaczanie należy wykonywać przy długości fali 318,4 nm, a stosować temperaturę atomizacji 2700°C.

Próbki powietrza należy pobierać przy użyciu nitrocelulozowych sączków membranowych, z których wymywa się V_2O_5 roztworem wodorotlenku sodu. Taki sposób przygotowania roztworu próbki powietrza do analizy zapewnia praktycznie 100% odzysk z sączka. Próbki powietrza mogą być pobierane zgodnie z zasadami określonymi dla dozymetrii indywidualnej, jak również pomiarów stacjonarych.

Przy zastosowaniu opracowanej metody można oznaczać stężenia wanadu w zakresie 20–200 ng/ml, co odpowiada zakresowi stężeń pentatlenku wanadu w powietrzu 0,009–0,09 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza – 200 l, objętości analizowanego roztworu – 50 ml). Metoda ta jest selektywna w odniesieniu do substancji współwystępujących na stanowiskach pracy. Wyniki oznaczeń kalibracyjnych charakteryzują się dobrą precyzją. Względne odchylenie standardowe wynosi 0,008 dla stężenia V_2O_5 na poziomie 0,0225 mg/m³ (około 1/2 wartości NDS).

PIŚMIENNICTWO

[1] PN-78/Z-04109/01 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pięciotlenku wanadu. Oznaczanie pięciotlenku wanadu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną*
 [2] EN 482:1994 *Powietrze na stanowiskach pracy – Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych*
 [3] NIOSH Manual of Analytical Methods. Vol 4, Method No. S388. Cincinnati 1977
 [4] Whiteside P.J., Milner B.A.: *Pye Unicam Absorption Data Book*. Cambridge 1983
 [5] Klaos E., Talkop R., Odinets V.: *Talanta* 34(8), 715, 1987
 [6] Shimizu, Tokuo; Shijo, Yoshio.: *Bunseki Kagaku* 29(10), 685 (C.A. vol. 40, 1981, 5H21), 1980
 [7] Gawęda E.: *Pentatlenek wanadu – metoda oznaczania*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3(2), s. 130. Wyd. CIOP 2000

BADANIE WPLYWU OBECNOŚCI ANIONÓWKWASÓW NA WYNIK OZNACZANIA WANADU ($c_v = 50 \text{ ng/ml}$)

Substancja współwystępująca	Ilość substancji współwystępującej, mg/ml	Wyznaczone stężenie wanadu, ng/ml
HCl	20	50,6
HNO ₃	20	51,0
H ₂ SO ₄	10	50,2
	20	49,3
HClO ₃	20	49,9
H ₃ PO ₄	20	49,0
NH ₄ Cl	10	48,7
	20	50,9
V wzorzec	–	50,5
Cu, Mn, Sn, Fe, Zn, Co, Ni, Cr, Na, Al, Ca	do 2-krotności NDS nie stwierdzono zmiany stężenia wanadu	