

Żelazowanad

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Ferrovandium

Determination in workplace air

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

<https://orcid.org/0000-0002-3936-5897>

e-mail: josur@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 12604-58-9

Streszczenie

Żelazowanad należy do grupy żelazostopów stosowanych do produkcji stali węglowej, stali stopowej o wysokiej wytrzymałości, odpornej na temperaturę i skrucanie. Żelazowanad w postaci pyłu jest łagodnym środkiem drażniącym dla skóry i dróg oddechowych człowieka. Jednak wśród pracowników narażonych na żelazowanad stwierdzono zmiany patologiczne w układzie oddechowym. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) na stanowiskach pracy dla frakcji wdychalnej żelazowanadu wynosi 1 mg/m^3 , wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) wynosi 3 mg/m^3 . Przedstawiono metodę oznaczania żelazowanadu do oceny narażenia zawodowego na tę substancję w zakresie $1/10 \div 2$ wartości NDS. Metoda polega na: pobraniu żelazowanadu zawartego w powietrzu na filtr, mineralizacji filtra w stężonym kwasie azotowym i chlorowodorowym oraz oznaczaniu żelaza i wanadu metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Metoda umożliwia oznaczenie żelazowanadu zawartego w powietrzu na stanowiskach pracy we frakcji wdychalnej w zakresie stężeń $0,073 \div 2,06 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 720 l). Uzyskana względna niepewność rozszerzona pomiaru żelazowanadu spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur stosowanych do oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda umożliwia wykonywanie pomiarów zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: żelazowanad, żelazo i jego związki, wanad i jego związki, absorpcyjna spektrometria atomowa, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2020-2022 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

Ferrovandium belongs to the group of ferroalloys used in the production of carbon steel, high-strength alloy steel. Ferrovandium dust is a mild irritant to human skin and respiratory tract. However, pathological changes in various zones of the respiratory system were found among workers in the production of ferrovandium. Currently, maximum allowable concentration value (MAC) for ferrovandium in workplace air in Poland, for inhalable fraction, is at 1 mg/m^3 and STEL at 3 mg/m^3 . The article presents a method for determining concentrations of ferrovandium in the range of 1/10–2 of the MAC. The method consists in collecting ferrovandium contained in the air in fractions to filters, mineralization of filters with the use of concentrated acids and determination of iron and vanadium with atomic absorption spectrometry (AAS). The developed analytical method makes it possible to determine the inhalable fraction ferrovandium in workplace air at the concentration range of $0.073\text{--}2.06 \text{ mg/m}^3$ (for an 720-L air sample). The obtained relative expanded uncertainty of the measurement of ferrovandium meets the requirements of Standard No. PN-EN 482. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: ferrovandium, iron and its compounds, vanadium and its compounds, atomic absorption spectrometry, occupational exposure, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Żelazowanad [12604-58-9] to stop żelaza i wana-
du. Jest substancją krystaliczną, szarą lub srebrną
o metalicznym połysku. Masa molowa żelazowa-
nadu w zależności od składu wynosi: $106,79 \text{ g/mol}$
dla FeV i $118,48 \text{ g/mol}$ dla Fe_3V . Gęstość żelazowa-
nadu jest również zależna od składu. Temperatura
topnienia tej substancji (FeV) zawiera się w prze-
dziale $1480 \div 1520 \text{ }^\circ\text{C}$ (GESTIS 2020; PubChem
2020).

Żelazowanad jest stopem o zawartości wana-
du wynoszącej $35 \div 85\%$. Zawartość żelaza jest zwykle
mniejsza niż pozostałych składników żelazostopu.
Oprócz żelaza i wana-
du w żelazowanadzie znajdują
się niewielkie ilości krzemu, glinu, węgla, siarki, fos-
foru, arsenu, miedzi i manganu. Zanieczyszczenia
mogą stanowić do 11% masy stopu. Stężenia tych
zanieczyszczeń określają klasę ferrowanadu.

Żelazowanad należy do grupy żelazostopów
(ferrostopy, stopy wstępne żelaza). Są one dodat-
kami w produkcji stali, do której wprowadza się
za ich pomocą pierwiastki stopowe, co zapewnia
nadanie odpowiednich właściwości produkowa-
nej stali stopowej. Żelazostopy spełniają funkcje
modyfikatorów i odtleniaczy. Efekt poprawio-
nych własności stali zależy od: zmian w jej skła-
dzie chemicznym, usuwania lub wiązania szkod-
liwych zanieczyszczeń, takich jak tlen, azot,
siarka, wodór, zmian w charakterze krzepnięcia

na przykład po szczepieniu (Komisja Europejska
2001).

Żelazowanad znajduje szerokie zastosowa-
nie w produkcji stali węglowej, stali stopowej
o wysokiej wytrzymałości i stali HSLA (High
Strength Low Alloy), które są wykorzystywa-
ne do produkcji części samochodowych, rur,
narzędzi itp. Dodatek żelazowanadu wzmac-
nia stal, czyniąc ją bardziej odporną na tempe-
raturę i skręcanie. Dodany do stalowej kąpiel
nawet w niewielkiej ilości zwiększa wytrzyma-
łość stali węglowej na rozciąganie i wytrzymałość
w podwyższonej temperaturze. Z tego względu stal
z wanadem stosuje się przy produkcji narzędzi
szybkotnących. To zwiększenie wytrzymałości
jest wynikiem tworzenia węglików wana-
du, które mają sztywną strukturę krystaliczną, a także drob-
niejszych ziaren, co zmniejsza plastyczność stali.
Żelazowanad może być również stosowany jako
powłoka na stali zwiększająca odporność stali na
ścieranie nawet o $30 \div 50\%$.

Żelazowanad w postaci pyłu jest łagodnym
środkiem drażniącym dla skóry i dróg odde-
chowych. Pył powoduje przewlekłe zapalenie
oskrzeli i zapalenie płuc u zwierząt narażonych
na jego wysokie stężenie ($1000 \div 2000 \text{ mg/m}^3$).
Wśród pracowników pracujących przy procesach
metalurgicznych produkcji ferrowanadu stwierdzo-

no jednak zmiany patologiczne w różnych strefach układu oddechowego (Shliapnikov 2013).

Według rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP) żelazowanad nie został sklasyfikowany ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi.

W kartach charakterystyk tej substancji występującej w postaci pyłu przywoływana jest klasyfikacja GHS, według której żelazowanad wykazuje działanie:

- drażniące na oczy, kat. zagrożenia 2 (Eye Irrit. 2), H319;
- powodujące poważne uszkodzenie oczu, kat. zagrożenia 2B (Eye Dam.), H318;
- toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kat. zagrożenia 3 (STOT SE 3), H335;
- toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane, kat. zagrożenia 2 (STOT RE 3), H373.

Żelazowanadowi przypisano następujące zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:

H318: Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

H319: Działa drażniąco na oczy.

H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H373: Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane (ECHA 2020).

W Polsce dla żelazowanadu ustalono dla frakcji wdychalnej wartość normatywu higienicznego (NDS) wynoszącą 1 mg/m^3 oraz najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch) wynoszące 3 mg/m^3 (DzU 2018, poz. 1286).

Dotychczas sposób oznaczania żelazowanadu na stanowiskach pracy do celów oceny narażenia zawodowego opisany był w znormalizowanej metodzie – PN-Z-04253:1997 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie żelazowanadu na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metoda polega na: przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji próbki na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i solnego i sporządzeniu roztworu do analizy. Do oznaczania wanadu metodą AAS stosowano do roztworów wzorców i próbek dodatek glinu. Wanad oznaczano w tym roztworze w zakresie $5,0 \div 50,0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ w płomieniu podtlenek azotu-acetylen. Żelazo oznaczano po rozcieńczeniu próbki w zakresie $0,5 \div 5,0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ również metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu acetylen-powietrze. Metoda opracowana zgodnie z ówczesną wartością NDS nie uwzględniała pobierania żelazowanadu zawartego we frakcji wdychalnej, a najmniejsze stężenie tej substancji, jakie można było oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza (dla objętości powietrza 720 l) i wykonania oznaczania, wynosiło $0,15 \text{ mg/m}^3$, co stanowiło 0,15 wartości NDS (Matczak 1994). Metoda ta została wycofana ze zbioru Polskich Norm i obecnie brak jest znormalizowanej metody oznaczania żelazowanadu.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

W badaniach stosowano spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR M (Thermo Electron Corporation, USA), wyposażony w lampy z katodą węgłową (HCL) do oznaczania żelaza i wanadu, umożliwiający atomizację żelaza i wanadu w płomieniu acetylen-powietrze i podtlenek azotu-acetylen.

Z systemu Milli-Q (Millipore, USA) używano wodę demineralizowaną o oporności

$18,2 \text{ M}\Omega$ (w temp. $25 \text{ }^\circ\text{C}$) stosowaną do wszystkich analiz.

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych (Brand, Niemcy) oraz jednomiarowych pipet ze szkła borowo-krzemowego klasy A (PZ HTL SA, Polska).

W badaniach używano wyłącznie naczyń ze szkła borowo-krzemowego klasy A lub polietylenu. Do przechowywania roztworów używano naczyń z polietylenu.

Badania sprawdzające sposób mineralizacji i przygotowania próbki przeprowadzono z użyciem filtrów membranowych z estrów celulozy MCE o średnicy porów 0,80 μm (SKC, USA).

Filtry mineralizowano w zlewkach o pojemności 25 ml na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C.

Odczynniki i roztwory

Podczas badań stosowano następujące odczynniki (o stopniu czystości przynajmniej cz.d.a) i roztwory:

- ditlenek diwodoru 30% (*m/m*), (POCh, Polska),
- glin, roztwór wzorcowy podstawowy, o stężeniu 10 000 mg/l (Roth, Niemcy),
- glin, roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu 3,00 mg/ml w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 1: 20 (*v/v*),
- kwas azotowy, stężony 65% ($d = 1,39$ g/ml), (Merck, Niemcy),
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1$ mol/l,
- kwas azotowy, roztwór rozcieńczony 1: 20 (*v/v*)
- kwas chlorowodorowy, stężony 35 ÷ 38% ($d = 1,16$ g/ml), (Merck, Niemcy),
- roztwór chlorku cezu, roztwór o stężeniu 1% (*m/m*), w roztworze kwasu azotowego o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1$ mol/l,

- roztwór chlorku lantanu, roztwór o stężeniu 10% (*m/m*), w roztworze kwasu azotowego o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1$ mol/l,
- wanad, roztwór wzorcowy podstawowy, o stężeniu 10 000 mg/l (Roth, Niemcy),
- wanad, roztwór wzorcowy pośredni, o stężeniu 1,0000 mg/ml w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 1: 20 (*v/v*),
- wanad, roztwory wzorcowe robocze, o stężeniach: 2,50; 10,00; 20,00; 50,00 i 80,00 $\mu\text{g/ml}$, zawierające lantan o stężeniu 1%, w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 1: 20 (*v/v*),
- żelazo, roztwór wzorcowy podstawowy, o stężeniu 1,0000 g/dm³ (GUM, Polska),
- żelazo, roztwór wzorcowy podstawowy, o stężeniu 10 000 mg/l (Roth, Niemcy),
- żelazo, roztwór wzorcowy pośredni, o stężeniu 1,0000 mg/ml w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 1: 20 (*v/v*),
- żelazo, roztwory wzorcowe robocze o stężeniach: 0,25; 1,00; 2,00; 4,00 i 6,00 $\mu\text{g/ml}$, zawierające lantan o stężeniu 1%, w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 1: 20 (*v/v*),

a ponadto:

- acetylen rozpuszczony klasy czystości A wg PN-C-84905:1998,
- podtlenek azotu do celów medycznych.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania metodą AAS

Oznaczanie żelazwanadu prowadzono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS) z atomizacją próbki w płomieniu powietrze-acetylen i podtlenek azotu-acetylen, oznaczając żelazo i wanad odpowiednio przy długości fali 248,3 i 318,3 nm z wykorzystaniem deuterowej korekcji tła. Optymalizacja dotyczyła parametrów takich jak: przepływ (strumień objętości) paliwa (acetylen), obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem), szerokość szczeliny.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczania żelaza w obecności wanadu i w roztworze buforu spektralnego – lantanu o stężeniu 1%, uzyskano przy

zastosowaniu podanych poniżej warunków pracy spektrometru:

- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| - długość fali | 248,3 nm |
| - typ lampy | z katodą wnąkową (HCL) |
| - natężenie prądu lampy | 6 mA |
| - szerokość szczeliny | 0,2 nm |
| - wysokość palnika | 9,4 mm |
| - strumień objętości acetyleny | 1,1 l/min. |

Optymalizację parametrów analitycznych oznaczania wanadu przeprowadzono dla różnych składów roztworów zawierających: lan-

tan o stężeniu 1% lub lantan o stężeniu 1% i cez o stężeniu 0,2%, lub glin o stężeniu 0,03% (PN-Z-04253:1997; Price 1993) – buforów dodawanych w celu podwyższenia niskiej absorpcji wanadu.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczania wanadu w obecności żelaza uzyskano, stosując dodatek bufora spektralnego lantanu o stężeniu 1% w badanej próbce i przy zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrometru:

- długość fali 318,5 nm
- typ lampy z katodą węgłową (HCL)
- natężenie prądu lampy 12 mA
- szerokość szczeliny 0,2 nm
- wysokość palnika 8,6 mm
- strumień objętości acetylenu 4,8 l/min.

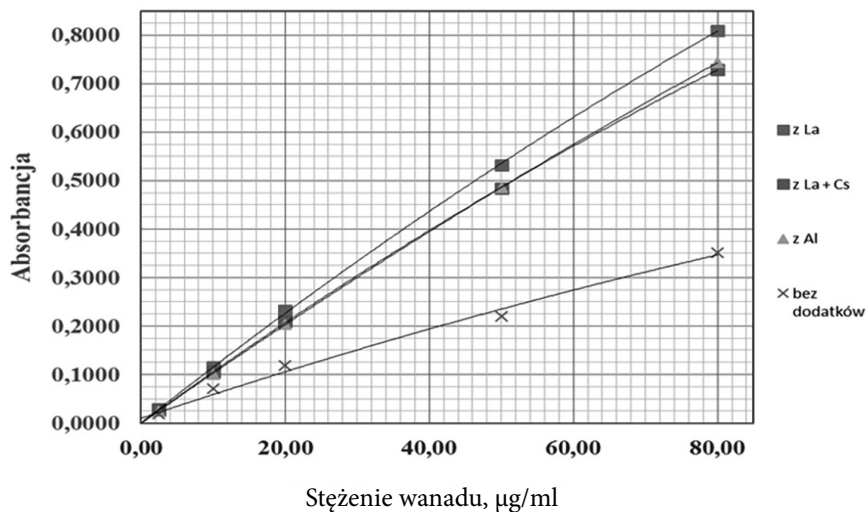
Na rycinie 1. przedstawiono wpływ stosowanych dodatków na absorpcję wanadu w obecności żelaza w wybranych warunkach pracy aparatu.

Znaczny efekt podwyższenia absorpcji wanadu oraz najlepszą precyzję oznaczeń uzyskano dla dodatku do badanej próbki lantanu o stężeniu 1%. Ponadto w przypadku oznaczania wanadu szczególnie istotne jest dokładne określenie składu płomienia. Oznaczenie prowadzi się w bogatym płomieniu podtlenek azotu-acetylen

i niewielkie zmiany przepływu paliwa znacząco wpływają na czułość.

Krzywa wzorcowa oraz precyzja oznaczania metodą AAS

Do wzorcowania aparatu użyto pięciu roztworów wzorcowych roboczych zawierających żelazo o stężeniach: 0,25; 1,00; 2,00; 4,00 i 6,00 $\mu\text{g/ml}$ oraz wanad o stężeniach odpowiednio: 2,50; 10,00; 20,00; 50,00 i 80,00 $\mu\text{g/ml}$, a także lantan o stężeniu w próbce 1%, w roztworze kwasu azotowego (1: 20). Użyto również próbki zerowej nie zawierającej żelaza i wanadu, a sporządzonej w identyczny sposób jak wzorce. Analizy żelaza i wanadu były wykonywane w podanych wyżej warunkach aparaturowych. Dla każdego podawanego do palnika spektrometru roztworu wykonywano po trzy odczyty absorpcji. Do zerowania aparatu używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l. Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, uzyskana krzywa wzorcowa jest opisana funkcją nieliniową: $y = 0,0019x^2 + 0,0782x + 0,0008$ i charakteryzuje się współczynnikiem korelacji $R^2 = 1,0000$. Stężenie charakterystyczne oznaczania żelaza wynosiło 0,07 $\mu\text{g/ml}$. Podobnie dla każdego poziomu stężeń wanadu wykonywano trzy pomiary absorpcji i trzy niezależne krzywe wzorcowe. Do zerowania spektrometru używano roztworu kwasu azotowego o stężeniu



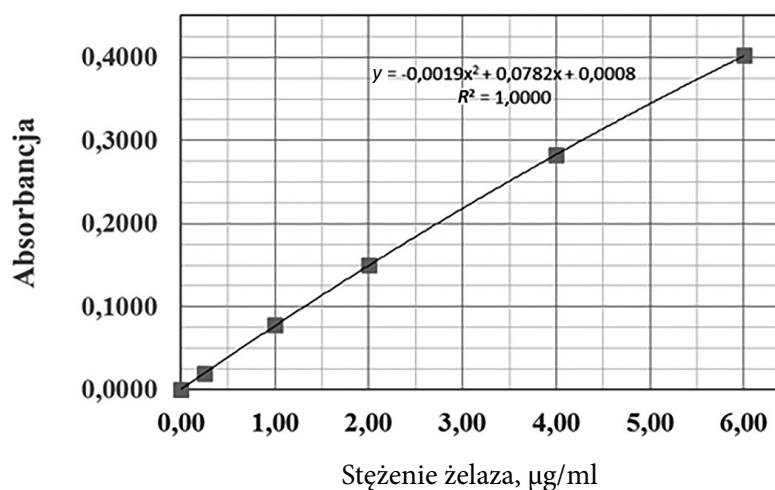
Ryc. 1. Wpływ dodatków: chlorku lantanu (La), chlorku lantanu i cesju (La + Cs) i glinu (Al) na zależność absorpcji wanadu od stężenia w zakresie stężeń wanadu 2,50 ÷ 80,00 $\mu\text{g/ml}$

Fig. 1. Effect of additives: lanthanum (La) chloride, lanthanum and cesium chloride (La + Cs) and aluminum (Al) in the range of vanadium concentrations 2.50–80.00 $\mu\text{g/ml}$

0,1 mol/l. Uzyskana krzywa wzorcowa jest opisana funkcją nieliniową: $y = 0,00002 + 0,0118x - 0,0011x^2$ i charakteryzuje się współczynnikiem korelacji $R^2 = 1,0000$. Stężenie charakterystyczne oznaczania wanadu wynosiło 0,36 $\mu\text{g/ml}$. Krzywe wzorcowe żelaza i wanadu przedstawiono na rycinach 2. i 3.

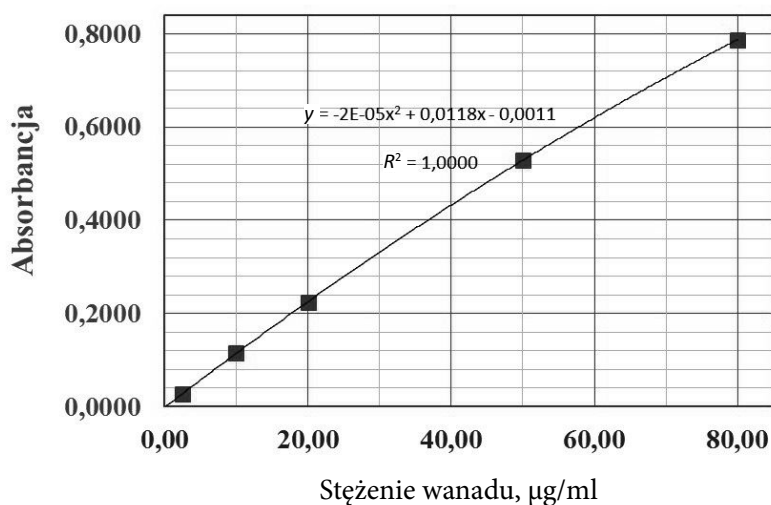
W celu oceny precyzji wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po siedem próbek zawierających żelazo i wanad dla siedmiu poziomów stężeń żelaza i wanadu z zakresu

krzywych wzorcowych. Stężenia próbek żelaza wynosiły: 0,25; 1,00; 2,00; 4,00 i 6,00 $\mu\text{g/ml}$, a stężenia próbek wanadu: 2,50; 10,00; 20,00; 50,00 i 80,00 $\mu\text{g/ml}$. Uzyskane wartości stężeń wykazują dobrą powtarzalność. Współczynnik zmienności CV pomiarów absorbancji żelaza wynosił odpowiednio: 1,50; 2,00; 1,63; 1,44; 1,48 i 1,24%, a współczynnik zmienności CV dla pomiarów absorbancji wanadu wynosił odpowiednio: 2,99; 4,46; 3,90; 3,21 i 1,84%.



Ryc. 2. Krzywa wzorcowa oznaczania żelaza metodą F-AAS, przy długości fali 248,3 nm, z atomizacją w ubogim płomieniu acetylen-powietrze

Fig. 2. Calibration curve for determining iron with F-AAS method, 248.3 nm, lean flame acetylene-air



Ryc. 3. Krzywa wzorcowa oznaczania wanadu metodą F-AAS, przy długości fali 318,5 nm, z atomizacją w bogatym płomieniu acetylen-podtlenek azotu

Fig. 3. Calibration curve for determining vanadium with F-AAS method, 318.5 nm, rich flame acetylene-nitrous oxide

W celu dokonania oceny precyzji i dokładności wyników oznaczeń żelaza i wanadu przygotowano roztwory modelowe; po siedem próbek o tym samym stężeniu żelaza i wanadu dla czterech poziomów stężeń żelaza i wanadu z zakresu krzywych wzorcowych. Stężenia żelaza wynosiły: 0,50; 1,50; 3,00 i 5,00 $\mu\text{g/ml}$, a stężenia wanadu: 5,00; 15,00; 30,00 i 70,00 $\mu\text{g/ml}$. Uzyskane wartości stężeń wykazują dobrą powtarzalność. Współczynnik zmienności CV oznaczonych stężeń żelaza wynosił odpowiednio: 1,53; 1,26; 1,08 i 0,76%, a współczynnik zmienności CV oznaczonych stężeń wanadu wynosił odpowiednio: 1,47; 1,43; 1,61 i 1,03%. Średni błąd względny oznaczania żelaza wynosił 0,89%, a wanadu 1,14%.

Zakres pomiarowy oznaczania żelaza $0,25 \div 6,00 \mu\text{g/ml}$ i zakres pomiarowy oznaczania wanadu $2,50 \div 80,00 \mu\text{g/ml}$ odpowiadają zakresowi stężeń żelazowanadu w powietrzu zawartego we frakcji wdychalnej: $0,073 \div 2,07 \text{ mg/m}^3$ dla objętości próbki powietrza 720 l.

W odniesieniu do wartości NDS wynoszącej 1 mg/m^3 dla frakcji wdychalnej opracowana metoda pozwala na oznaczanie żelazowanadu w zakresie $0,07 \div 2,1$ tej wartości.

Zmianę zakresu oznaczania żelazowanadu w powietrzu umożliwia zastosowanie rozcieńczenia roztworu badanej próbki. W obliczeniu zawartości żelazowanadu w powietrzu należy uwzględnić krotność rozcieńczenia, a precyzję rozcieńczenia należy uwzględnić przy wyznaczeniu niepewności metody.

Badanie skuteczności mineralizacji

W celu sprawdzenia skuteczności mineralizacji z użyciem stężonych kwasów: azotowego i solnego z dodatkiem ditlenku diwodoru (wg PN-Z04253:1997) i określenia współczynnika odzysku z filtra dla nowego sposobu przygotowania próbki do oznaczania przeprowadzono badania dla trzech poziomów stężeń żelaza i wanadu. Na przygotowane (wmywane) filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) наносono po:

- 100 μl roztworu wzorcowego Fe o stężeniu 1 mg/ml i 100 μl roztworu wzorcowego V o stężeniu 1 mg/ml ,
- 30 μl roztworu wzorcowego Fe o stężeniu 10 mg/ml i 30 μl roztworu wzorcowego V o stężeniu 10 mg/ml ,

- 50 μl roztworu wzorcowego Fe o stężeniu 10 mg/ml i 60 μl roztworu wzorcowego V o stężeniu 10 mg/ml .

Filtry pozostawiono do wyschnięcia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 3 ml mieszaniny stężonego kwasu azotowego i stężonego kwasu chlorowodorowego (2 + 1) i ogrzewano na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C, aż do odparowania kwasu prawie do objętości 0,5 ml. Następnie dodano 2 ml stężonego kwasu azotowego i odparowano do objętości 0,5 ml. Operację powtarzano trzykrotnie z użyciem 2 ml kwasu azotowego. Ostatnią porcję z dodatkiem 0,5 ml ditlenku diwodoru odparowano prawie do sucha. Następnie dodano 5 ml kwasu azotowego o stężeniu 1: 20 i lekko ogrzano. Roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 10 ml i po uzupełnieniu tym samym kwasem stosowano do oznaczania żelaza i wanadu.

W celu oznaczania żelaza pobrano ilościowo 1 ml roztworu i przeniesiono do kolby o pojemności 10 ml, dodano 1 ml chlorku lantanu o stężeniu 10% i uzupełniono kwasem azotowym o stężeniu 1: 20, przez co uzyskano roztwór żelaza do analizy instrumentalnej.

Do oznaczania wanadu wykorzystano pozostały roztwór po mineralizacji, który uzupełniono 1 ml chlorku lantanu o stężeniu 10%; uzyskano w ten sposób roztwór wanadu do analizy instrumentalnej.

Po uwzględnieniu współczynników rozcieńczenia uzyskano stężenia żelaza i wanadu z zakresu krzywych wzorcowych wynoszące odpowiednio: 1,00; 3,00 i 5,00 $\mu\text{g/ml}$ oraz 10,00; 30,00 i 60,00 $\mu\text{g/ml}$.

W celu ilościowego oznaczenia żelaza i wanadu uzyskane próbki analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu powietrze-acetylen i podtlenek azotu-acetylen w ustalonych i podanych powyżej warunkach pomiarowych. Stężenie żelaza i wanadu mierzono w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym z czystego filtra po mineralizacji – roztworze do ślepej próby. Wartość stężenia ślepej próby odejmowano od wyniku oznaczenia.

Roztwory porównawcze do badania wydajności mineralizacji przygotowano przez odmierzenie bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml takich samych objętości roztworu wzorcowego podstawowego żelaza i wanadu, jakie наносono

no na filtry. Następnie próbkę przygotowywano w identyczny sposób jak roztwory żelaza i wanadu do analizy instrumentalnej. Dla każdego stężenia przygotowano po trzy roztwory porównawcze.

Wyniki badania skuteczności mineralizacji oraz wyznaczania współczynnika odzysku żelaza i wanadu z filtrów zamieszczono w tabelach 1. i 2. Z zastosowaniem podanego sposobu mineralizacji i przygotowania próbki do oznaczania uzyskano bardzo dobry odzysk. Dla trzech poziomów stężeń żelaza: 1,00; 3,00 i 5,00 µg/ml uzyskano współczynniki odzysku odpowiednio: 1,01; 0,99 i 1,01 oraz wskaźniki zmienności współczynnika odzysku CV: 1,73; 1,97 i 2,35%. Średni współczynnik wydajności mineralizacji – odzysku z filtra dla żelaza wynosił 1,00. Dla trzech poziomów stężeń wanadu: 10,00; 30,00 i 60,00 µg/ml uzyskano współczynniki odzysku odpowiednio: 0,98; 0,98 i 0,98, a wskaźniki zmienności współczynnika odzysku CV wynosiły: 1,29; 1,46 i 2,74%. Średni współczynnik wydajności mineralizacji – odzysku z filtra dla wanadu wynosił 0,98.

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego żelaza i wanadu

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki zawierające żelazo o stężeniach: 0,0000; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,10 i 0,20 µg/ml i wanad o stężeniach: 0,0000; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50 i 2,00 µg/ml oraz bufor spektralny chlorek lantanu o stężeniu 1% La w próbce. Dla każdego poziomu stężeń wykonano dziesięciokrotny pomiar absorbancji.

Wyznaczony współczynnik zmienności oznaczeń żelaza wynosił: 72,0; 34,05; 14,68; 7,55; 5,71 i 3,75%, a dla oznaczeń wanadu: 24,27; 22,45; 5,24; 2,44; 2,16 i 2,51%.

Na podstawie zależności współczynnika zmienności CV od absorbancji żelaza i wanadu wyznaczonej metodą graficzną określono na poziomie CV 5% stężenie żelaza wynoszące 0,07 µg/ml i stężenie wanadu wynoszące 0,51 µg/ml jako granicę oznaczania ilościowego (LOQ) w opracowanej metodzie. Obliczona granica wykrywalności żelaza i wanadu (LOD) wyniosła odpowiednio 0,02 i 0,17 µg/ml ($LOQ = 3 \cdot LOD$).

Wpływ substancji towarzyszących

W przypadku oznaczania żelazowwanadu w badaniach uwzględniono możliwości interferencji

pochozących od wzajemnych oddziaływań żelaza i wanadu oraz innych metali. Ponadto sprawdzono skuteczność korygowania interferencji przez bufory spektralne: Al, La, Cs oraz La i Cs. Przeprowadzono badania wpływu substancji współwystępujących na wynik oznaczania żelaza i wanadu dla tych czynników, które mogą występować z żelazowwanadem w środowisku pracy, np.: Ni, Cu, Mn, Al, Co. Stwierdzono, że największe oddziaływania na żelazo i wanad występują w roztworach bez dodatków buforów. Obserwowano wysoki procent zmian absorbancji wanadu nawet dla niewielkich stężeń pierwiastka przeszkadzającego.

Na podstawie przeprowadzonych badań na oznaczanie żelaza i wanadu stwierdzono, że dodatek chlorku lantanu o stężeniu lantanu 1% skutecznie eliminuje wpływy badanych metali Ni, Cu, Mn, Al i Co, a także wzajemne oddziaływania Fe i V.

Dane z walidacji charakterystyki metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy europejskiej PN-EN 482. Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej SOLAAR M firmy Thermo Electron Corporation przystosowanego do pracy z płomieniem acetylen-powietrze i podtlenek azotu-acetylen, wyposażonego w lampy z katodą wnąkową do oznaczania żelaza i wanadu.

W budżecie niepewności oznaczania żelazowwanadu w powietrzu na stanowiskach pracy uwzględniono składowe niepewności losowe i nielosowe, związane z etapem pobierania próbek i etapem badań laboratoryjnych wg normy PN-EN 482 i PN-EN ISO 21832:2020-10.

W etapie pobierania próbek powietrza uwzględniono względne niepewności związane z: niepewnością przepływomierza ze świadectwa wzorcowania i niepewnością odczytu przepływu, niepewnością związaną ze stabilnością aspiratora podaną przez producenta, niepewnością czasu pobierania próbki dla pomiarów długo- i krótkoterminowych (480 i 15 min) oraz niepewnością związaną z próbnikiem do pobierania frakcji wdychalnej, efektywnością pobierania tej frakcji i niepewnością związaną z transportem próbek.

Niepewność związana z pobieraniem próbek powietrza wyniosła 9,45% dla próbek długoterminowych (480 min, 960 l przy przepływie 2 l/min), a dla próbek krótkoterminowych 9,85% (15 min, 30 l).

Przy wyznaczaniu względnej niepewności procesu analitycznego uwzględniono niepewność funkcji kalibracji wyrażoną względnym odchyleniem standardowym krzywej kalibracji i niepewność precyzji oznaczania żelaza i wanadu oraz odzysku wyrażone jako względne odchylenie standardowe, ale także niepewność stosowanych wzorców żelaza i wanadu ze świadectw materiałów odniesienia, niepewności pipet jednomiarowych i pipet automatycznych dla każdego z roztworów wzorcowych, niepewności objętości stosowanych kolb miarowych, niepewność związaną z rozcieńczeniem próbek, w tym dla wanadu wyznaczoną eksperymentalnie, oraz niepewność dryfu sygnału spektrometru.

W procesie szacowania niepewności nie uwzględniono niepewności obciążenia wynikającej z niepełnego odzysku żelaza i wanadu, gdyż w obliczaniu wyniku oznaczania uwzględniono współczynniki odzysku dla żelaza i wanadu do korekty wyniku pomiaru (Dobecki 2012).

Obliczona niepewność złożona procesu analitycznego wyniosła: dla żelaza 3,93%, a dla wanadu 4,83%.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane z walidacji:

- zakres analityczny oznaczania żelaza metodą AAS: 0,25 ÷ 6,00 µg/ml,
- granica oznaczania ilościowego żelaza (LOQ) = 0,07 µg/ml
- granica wykrywalności żelaza (LOD) = 0,02 µg/ml
- krzywa wzorcowa: $y = 0,0001x^2 + 0,0329x - 0,0009$
- współczynnik korelacji $R^2 = 1,0000$
- względna niepewność złożona etapu analitycznego oznaczania żelaza metodą AAS wynosi 3,93%,
- zakres pomiarowy żelaza w powietrzu: 0,035 ÷ 0,83 mg/m³ (dla próbki powietrza 720 l i współczynnika rozcieńczenia $k = 10$)
- zakres analityczny oznaczania wanadu metodą AAS: 2,50 ÷ 80,00 µg/ml,
- granica oznaczania ilościowego wanadu (LOQ) = 0,51 µg/ml
- granica wykrywalności wanadu (LOD) = 0,17 µg/ml
- krzywa wzorcowa: $y = 0,0001x^2 + 0,0329x - 0,0009$
- współczynnik korelacji $R^2 = 1,0000$

- względna niepewność złożona etapu analitycznego oznaczania wanadu metodą AAS wynosi 4,83%
- zakres pomiarowy wanadu w powietrzu wynosi: 0,039 ÷ 1,23 mg/m³ (dla próbki powietrza 720 l i współczynnika rozcieńczenia $k = 10/9$)
- względna niepewność złożona pobierania próbki powietrza do oznaczania żelaza i wanadu wynosi 9,45% dla próbek długoterminowych (480 min, 960 l przy przepływie 2 l/min), a dla próbek krótkoterminowych 9,85% (15 min, 30 l).

Względna niepewność złożoną oznaczania żelazowanadu obliczono jako sumę wszystkich niepewności względnych losowych i nielosowych wyznaczonych w budżecie niepewności pomiaru żelazowanadu w powietrzu środowiska pracy, związanych z etapem analitycznym oznaczania żelaza i wanadu i etapem pobierania próbek wg wzoru:

$$U_{c\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel Fe}^2} + u_{\text{rel V}^2} + u_{\text{rel S}^2}}$$

w którym

- $u_{\text{rel Fe}}$ – względna niepewność procesu analitycznego oznaczania żelaza, %,
- $u_{\text{rel V}}$ – względna niepewność procesu analitycznego oznaczania wanadu, %,
- $u_{\text{rel S}}$ – względna niepewności pobierania próbki powietrza, %.

Względna niepewność rozszerzoną oznaczania żelazowanadu obliczono dla współczynnika rozszerzenia $k = 2$ i poziomu ufności 95% wg wzoru:

$$U = k \cdot U_{c\text{rel}}$$

- zakres pomiarowy w powietrzu dla frakcji wdychalnej żelazowanadu wynosi 0,073 ÷ 2,06 mg/m³ (dla próbki powietrza 720 l)
- względna niepewność złożona oznaczania żelazowanadu wynosi 11,32%
- względna niepewność rozszerzona oznaczania żelazowanadu dla pomiarów długoterminowych (do 960 l) wynosi 22,64%
- względna niepewność złożona oznaczania żelazowanadu dla pomiarów krótkoterminowych (do 60 l) wynosi 11,66%
- względna niepewność rozszerzona oznaczania żelazowanadu dla pomiarów krótkoterminowych (do 60 l) wynosi 23,31%.

Tabela 1. Badania odzysku związków żelaza z filtra membranowego
Table 1. Studies on the recovery of iron compounds from a membrane filter

Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla $n = 3$		Średnie stężenie c_r $\mu\text{g/ml}$	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla $n = 3$		Średnie stężenie c_r $\mu\text{g/ml}$	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla $n = 3$		Średnie stężenie c_r $\mu\text{g/ml}$	Współczynnik odzysku
	c_r $\mu\text{g/ml}$	$CV, \%$				c_r $\mu\text{g/ml}$	$CV, \%$				c_r $\mu\text{g/ml}$	$CV, \%$		
1A	0,99	0,2	0,99		2A	3,04	0,6	2,97		3A	4,97	1,7	4,99	
1B	0,99	1,7			2B	2,79	0,8			3B	4,92	1,5		
1C	0,98	1,8			2C	3,07	0,4			3C	5,07	0,8		
1a	0,99	1,2	1,00	1,00	2a	2,99	0,4		1,01	3a	5,18	0,9	1,04	
1b	1,00	2,0			2b	2,93	0,6			3b	4,94	0,7		
1c	1,00	0,9			2c	2,85	0,4			3c	5,16	0,3		
1d	1,01	0,6			2d	2,97	0,1			3d	4,89	1,1		
1e	1,02	1,4			2e	3,01	1,6			3e	5,07	0,4		
1f	0,97	0,3			2f	2,92	1,5			3f	4,99	0,8		
Średnia wartość współczynnika odzysku			Średnia wartość współczynnika odzysku	1,01	Średnia wartość współczynnika odzysku			Średnia wartość współczynnika odzysku	0,99	Średnia wartość współczynnika odzysku			1,01	
Odchylenie standardowe, SD			Odchylenie standardowe, SD	0,01	Odchylenie standardowe, SD			Odchylenie standardowe, SD	0,02	Odchylenie standardowe, SD			0,02	
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, $CV, \%$			Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, $CV, \%$	1,73	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, $CV, \%$			Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, $CV, \%$	1,97	Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, $CV, \%$			2,35	
Średnia wartość współczynnika odzysku dla zakresu pomiarowego														1,00

Tabela 2. Badania odzysku związków wanadu z filtra membranowego
Table 2. Studies on the recovery of vanadium compounds from a membrane filter

Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla n = 3		Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla n = 3		Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Numer próbki	Oznaczone stężenie, wartość średnia dla n = 3		Średnie stężenie	Współczynnik odzysku	Współczynnik odzysku	
	c, µg/ml	CV, %				c, µg/ml	CV, %				c, µg/ml	CV, %				c, µg/ml
1A	10,06	0,5	9,71		2A	28,87	0,6	28,84		3A	58,74	1,9	58,62			
1B	9,52	0,8				28,65	0,7				3B	58,15				1,0
1C	9,56	1,5				28,99	0,7				3C	58,95				1,2
1a	9,61	0,9	0,99		2a	28,46	0,5	0,99		3a	56,08	0,5	0,96			
1b	9,55	0,2			28,76	1,2	3b			55,96	1,4					
1c	9,67	0,8			28,03	0,3	3c			59,87	0,7					
1d	9,59	0,7			28,26	1,0	3d			56,18	0,1					
1e	9,31	0,6			28,11	0,5	3e			56,85	0,7					
1f	9,52	1,1			27,55	1,1	3f			58,28	0,8					
Średnia wartość współczynnika odzysku		0,98		Średnia wartość współczynnika odzysku		0,98		Średnia wartość współczynnika odzysku		0,98		0,98				
Odchylenie standardowe, SD		0,01		Odchylenie standardowe, SD		0,01		Odchylenie standardowe, SD		0,01		0,03				
Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %		1,29		Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %		1,46		Współczynnik zmienności współczynnika odzysku, CV, %		1,46		2,74				
Średnia wartość współczynnika odzysku dla zakresu pomiarowego															0,98	

PODSUMOWANIE

Opracowano i zwalidowano metodę oznaczania żelazowanu z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, umożliwiającą oznaczanie tej substancji co najmniej na poziomie 1/10 wartości NDS dla frakcji wdychalnej, wynoszącej 1 mg/m³, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482.

Metoda polega na zatrzymaniu na filtrze membranowym aerozolu żelazowanu we frakcji wdychalnej obecnego w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem separatora frakcji. Żelazowanad oznacza się w roztworach po mineralizacji filtra jako żelazo i wanad metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją odpowiednio w ubogim płomieniu powietrze-acetylen lub bogatym płomieniu podtlenek azotu-acetylen przy długości fali 248,3 i 318,5 nm.

Żelazo oznaczano w zakresie stężeń 0,25 ÷ 6,00 µg/ml, a wanad w zakresie stężeń 2,50 ÷ 80,00 µg/ml. Przeprowadzone badania odzysku z filtra dla trzech poziomów stężeń z zakresu krzywej wzorcowej, sprawdzające zastosowany sposób mineralizacji, umożliwiły wyznaczenie średniego współczynnika odzysku wynoszącego: 1,00 dla żelaza i 0,98 dla wanadu.

Wyznaczony zakres pomiarowy żelaza i wanadu odpowiada zakresowi stężeń żelazowanu w powietrzu dla frakcji wdychalnej w przedziale 0,073 ÷ 2,06 mg/m³ (dla objętości powietrza – 720 l), co stanowi 0,07 ÷ 2,1 wartości NDS dla tej frakcji.

Obliczona na podstawie niepewności względnych etapu analitycznego oznaczania żelaza niepewność złożona oznaczania wynosiła 3,93% dla żelaza i 4,83% dla wanadu, a niepewność

złożona etapu pobierania próbki powietrza wyniosła 9,45%.

Niepewność złożona oznaczania żelazowanu wyniosła 11,32%, niepewność rozszerzona oznaczania żelazowanu – 22,64%.

Wyznaczona niepewność rozszerzona spełnia wymagania metody PN-EN 482. Uzyskane parametry walidacyjne klasyfikują opracowaną metodę jako przydatną do pomiarów szkodliwych substancji chemicznych zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda może być stosowana do oceny narażenia zawodowego na żelazowanad występujący w powietrzu na stanowiskach pracy np. przy produkcji żelazowanu – podczas kruszenia produktu i wytwarzania miazgi żelazowanu. Profesjonalne rozpoznanie substancji występujących w środowisku pracy przez laboratoria dokonujące pomiarów np. w procesach hutniczych pozwoli na rozpoznanie narażenia na żelazowanad w odróżnieniu od zagrożenia tlenkami żelaza lub pentatlenkiem wanadu. Dla tych substancji ustanowiono inne wartości NDS i inne metody analityczne stosowane do ich oznaczania.

Opracowana metoda oznaczania żelazowanu jest dostosowana do wykonywania pomiarów stężeń żelazowanu zawartego w powietrzu na stanowiskach pracy we frakcji wdychalnej zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej i umożliwi przeprowadzenie najbardziej obiektywnej oceny narażenia zawodowego zgodnie z normą PN-Z-04008-7/Az1:2004.

Opracowaną metodę oznaczania żelazowanu zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Dobecki M. (2012). Walidacja metod pomiarowych i szacowanie niepewności pomiaru czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy. *Med. Pr.* 63(6), 723–732 [http://www.imp.lodz.pl/upload/oficyna/artykuly/pdf/full/2006/mp_6-2012_m_dobecki.pdf, data dostępu: 8.02.2021].

ECHA (2020). European Chemicals Agency. Vanadium alloy, base, V, C, Fe (Ferrovanadium) [https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.107.726, data dostępu: 8.02.2021].

GESTIS (2020). Substance database. Ferrovanadium dust. BG Institute for Occupational Safety and Health, Sankt Augustin, Germany [https://gestis-database.dguv.de/data?name=520061, data dostępu: 8.02.2021].

Matczak W. (1994). Żelazowanad. Metody oznaczania wybranych substancji chemicznych w powietrzu środowiska pracy. IMP, Łódź.

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

- PN-EN ISO 21832:2020-10 – wersja angielska. Powietrze na stanowiskach pracy – Metale i metaloidy w cząstkach zawieszonych w powietrzu – Wymagania dotyczące oceny procedur pomiarowych.
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.
- PN-Z-04253:1997 Ochrona czystości powietrza – Oznaczenie żelazowanadu na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- PubChem (2020). Database. Ferrovandium. National Center for Biotechnology Information (NCBI). USA, U.S. National Library of Medicine, United States National Institutes of Health (NIH) [<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ferrovandium>, data dostępu: 8.02.2021].
- Price W.J. (1983). Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. John Wiley & Sons, Chichester.
- Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU 2018, poz. 1286).
- Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. Dz. Urz. UE z dnia 4.05.2018 r. (L 115/1) [Commission Regulation (EU) 2018/669 of 16 April 2018 amending, for the purposes of its adaptation to technical and scientific progress, Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixturesText with EEA relevance].
- Shliapnikov D.M., Shur P.Z., Alekseev V.B., Vlasova E.M., Kostarev V.G., Safonova M.A. (2013). [Hygienic features of work conditions and their influence on health of workers engaged in ferrovandium production]. Med. Tr. Prom. Ekol. 11, 12–16.
- Komisja Europejska (2001). Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC). Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w produkcji metali nieżelaznych [http://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/BAT_met_niez.pdf, data dostępu: 8.02.2021].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA ŻELAZOWANADU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania żelazowanadu (numer CAS: 12604-58-9) zawartego we frakcji wdychalnej aerozolu występującego na stanowiskach pracy, z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodę wykorzystuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Metody nie należy stosować w obecności innych związków żelaza i wanadu w badanym powietrzu, gdyż spowodują one zawyżenie wyniku oznaczania.

Najmniejsze stężenie żelazowanadu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,07 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l).

2. Powołania normatywne

PN-C-84905:1998 Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony.

PN-Z-04008-07 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na: przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy umieszczony w separatorze frakcji w celu wyodrębnienia frakcji wdychalnej aerozolu, mineralizacji filtra z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i chlorowodorowego oraz sporządzeniu do analizy roztworów zawierających lantan. Żelazowanad w sporządzonych roztworach oznacza się jako żelazo i wanad metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej części procedury wodą.

4.2. Naczynia laboratoryjne

W analizie należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub polietylenu. Naczynia należy myć kolejno: roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) (HNO_3) o stężeniu $c = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną lub demineralizowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe podstawowe i pośrednie należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności ze stężonymi kwasami należy wykonywać w odzieży ochronnej i pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do unieszkodliwienia uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen klasy czystości A zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy(V) stężony (HNO_3), 65-procentowy (m/m) o $\rho = 1,39 \text{ g/ml}$.

5.3. Kwas azotowy, roztwór I,
roztwór rozcieńczony

Stosować roztwór kwasu azotowego(V) rozcieńczony 1: 20.

5.4. Kwas azotowy, roztwór II, roztwór
rozcieńczony

Stosować roztwór kwasu azotowego(V) o stężeniu $c = 0,1$ mol/l.

5.5. Kwas chlorowodorowy

Stosować kwas chlorowodorowy stężony, o ułamku masowym $35 \div 38\%$ i gęstości $\rho = 1,16$ g/ml.

5.6. Podtlenek azotu

Stosować podtlenek azotu o czystości: do celów medycznych.

5.7. Roztwór ditlenku diwodoru

Stosować roztwór ditlenku diwodoru 30-procentowy (m/m).

5.8. Roztwór chlorku lantanu

Stosować roztwór chlorku lantanu przygotowany w następujący sposób: 26,8 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 73,2 ml roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu $c = 0,1$ mol/l. W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi 10%.

5.9. Roztwór wzorcowy podstawowy żelaza

Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy żelaza o stężeniu 10 mg/ml.

5.10. Roztwór wzorcowy pośredni żelaza

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego żelaza wg punktu 5.9., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie żelaza w tak przygotowanym roztworze wynosi 100 $\mu\text{g/ml}$. Trwałość roztworu przechowywanego w chłodzience wynosi 30 dni.

5.11. Roztwory wzorcowe robocze żelaza

Stosować roztwory żelaza o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,25; 1,00; 2,00; 4,00 i 6,00. Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego żelaza wg punktu 5.10. w mililitrach: 0,025; 0,100; 0,200; 0,400 i 0,600 i dodać po 1,0 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.8. Zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i wymieszać. W szóstej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie 1,0 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.8. i uzupełnienie zawartości kolby roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu

5.3. do kreski. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonywaniem analizy.

5.12. Roztwór wzorcowy podstawowy wanadu
Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy wanadu o stężeniu 10 mg/ml.

5.13. Roztwór wzorcowy pośredni wanadu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.12., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie wanadu w tak przygotowanym roztworze wynosi 1 mg/ml. Trwałość roztworu przechowywanego w chłodzience wynosi 30 dni.

5.14. Roztwory wzorcowe robocze wanadu

Stosować roztwory wanadu o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 2,50; 10,0; 20,00; 50,00 i 80,00. Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wanadu wg punktu 5.13. w mililitrach: 0,025; 0,100; 0,200; 0,500 i 0,800 i dodać po 1,0 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.8. Zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i wymieszać. W szóstej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie 1,0 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.8. i uzupełnienie zawartości kolby roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. do kreski. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonywaniem analizy.

5.15. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,80 lub 0,85 μm .

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.2. Separatory frakcji

Stosować separatory frakcji umożliwiające wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej aerozolu zawierającego żelazaowod. (złazowod.)

6.3. Kalibrator przepływu

Stosować kalibrator przepływu umożliwiający ustawienie wartości strumienia objętości powietrza zasysanego przez separatory frakcji zalecane

przez producenta do wyodrębniania z powietrza frakcji wdychalnej.

6.4. Spektrometr

Stosować spektrometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen i wyposażony w lampy z katodą węgłową (HCL) do oznaczania żelaza i wanadu.

W celu zapewnienia wymaganej czułości i precyzji oznaczania żelaza należy przyjąć następujące warunki pracy spektrometru:

- długość fali: 248,3 nm
- płomień powietrze-acetylen: ubogi.

W celu zapewnienia wymaganej czułości i precyzji oznaczania wanadu należy przyjąć następujące warunki pracy spektrometru:

- długość fali: 318,5 nm
- płomień podtlenek azotu-acetylen: bogaty.

Pozostałe parametry pracy spektrometru – natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny, obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem) – należy dobrać zgodnie z indywidualnymi możliwościami spektrometru.

6.5. Płyta grzejna

Stosować płytę grzejącą do mineralizacji filtrów w temperaturze około 140 °C.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza do oznaczania żelazowanadu we frakcji wdychalnej aerozolu należy pobierać zgodnie z normą PN-Z-04008-7.

Przed przystąpieniem do pomiarów skalibrować układ do pobierania próbek powietrza zgodnie z instrukcją producenta kalibratora przepływu wg punktu 6.3., odnosząc się do strumienia objętości powietrza wymaganego przez producenta separatora frakcji.

W celu wykonania oznaczania żelazowanadu we frakcji wdychalnej aerozolu przez filtr wg punktu 5.16. umieszczony w separatorze frakcji wg punktu 6.2. przepuścić do 960 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza zalecanym przez producenta, najczęściej 2 l/min (dozymetria indywidualna).

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych żelaza i wanadu wg punktów 5.11. i 5.14. oraz próbki zerowej, przyjmując usta-

lone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4.

Krzywe wzorcowe sporządzić, korzystając z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją użytkownika aparatu, odkładając na osi odciętych stężenia żelaza lub wanadu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych i w próbce zerowej, a na osi rzędnych – odpowiadające im wartości absorbancji.

Krzywe wzorcowe należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

9. Wykonanie oznaczania

Do oznaczania należy przygotować następujące roztwory do badania:

- roztwór do badania żelaza,
- roztwór do badania wanadu.

Filtr wg punktu 5.15, na który pobrano próbkę powietrza, umieścić w zlewce o pojemności 25 ml, dodać 3 ml mieszaniny kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i chlorowodorowego wg punktu 5.5. (2: 1). Ogrzewać na płycie grzewczej w temperaturze około 140 °C, aż do uzyskania objętości roztworu ok. 0,5 ml. Dodać do zlewki 2 ml roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i ogrzewać do uzyskania objętości roztworu około 0,5 ml. Czynność powtórzyć trzykrotnie. Ostatnią porcję kwasu z dodatkiem 0,5 ml ditlenku diwodoru wg punktu 5.7. ogrzewać ostrożnie i odparować prawie do sucha. Do zlewki dodać 5 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3. i lekko ogrzać. Następnie zawartość przenieść ilościowo 5 ÷ 6 porcjami do kolby o pojemności 10 ml przy użyciu roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. i uzupełnić do kreski tym samym kwasem, a następnie wymieszać – aby uzyskać roztwór po mineralizacji.

W celu oznaczenia żelaza pipetą automatyczną przenieść dokładnie 1,00 ml tego roztworu do następnej kolby o pojemności 10 ml, dodać 1,0 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.8. i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. – aby uzyskać roztwór do badania żelaza.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego, nieużywanego filtra i w identyczny sposób jak

roztwór do badania przygotować roztwór do próby ślepej dla żelaza.

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do próby ślepej, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie żelaza w roztworze do badania i roztworze do próby ślepej odczytane z krzywej wzorcowej wg rozdziału 8. podawane jest automatycznie.

Jeżeli oznaczone stężenie żelaza w roztworze do badania przekroczy zakres krzywej wzorcowej, roztwór po mineralizacji należy odpowiednio rozcieńczyć, sporządzając roztwór zawierający roztwór kwasu azotowego(V) oraz roztwór chlorku lantanu o stężeniu identycznym jak w roztworze do badania. Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania po rozcieńczeniu, odczytać stężenie żelaza, a nową krotność rozcieńczenia roztworu (k) uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania wg rozdziału 11.

W celu oznaczenia wanadu do roztworu po mineralizacji o objętości 9,00 ml, z którego pobrano 1,00 ml do oznaczania żelaza, dodać 1,0 ml chlorku lantanu wg punktu 5.8. i wymieszać – aby uzyskać roztwór do badania wanadu.

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania wanadu i roztworu do próby ślepej, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. Stężenie wanadu w roztworze do badania i roztworze do próby ślepej odczytane z krzywej wzorcowej wg rozdziału 8. podawane jest automatycznie.

10. Sprawdzenie wydajności mineralizacji

Na sześć filtrów wg punktu 5.15. umieszczonych w zlewkach o pojemności 25 ml nanieść po 30 μ l roztworu wzorcowego żelaza wg punktu 5.9. i wanadu wg punktu 5.12. i pozostawić do następnego dnia do wyschnięcia. Następnie sporządzić roztwory do badania wydajności mineralizacji. Dodać 3 ml mieszaniny (2: 1) kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i chlorowodorowego wg punktu 5.5. i ogrzewać na płycie grzewczej w temperaturze około 140 °C, aż do uzyskania objętości roztworu około 0,5 ml. Dodać do zlewki 2 ml roztworu

kwasu azotowego(V) wg punktu 5.2. i ogrzewać do uzyskania objętości roztworu około 0,5 ml. Czynność powtórzyć trzykrotnie. Ostatnią porcję kwasu z dodatkiem 0,5 ml ditlenku diwodoru wg punktu 5.7. ogrzewać ostrożnie i odparować prawie do sucha. Do zlewki dodać 5 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3. i lekko ogrzać. Następnie zawartość przenieść ilościowo 5 ÷ 6 porcjami przy użyciu roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.3. do kolby o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski tym samym kwasem i wymieszać – aby uzyskać roztwór po mineralizacji.

Jednocześnie przygotować w kolbach o pojemności 10 ml roztwór kontrolny z czystego filtra oraz roztwór porównawczy przez odmierzenie do kolby po 30 μ l roztworu żelaza wg punktu 5.9. i wanadu wg punktu 5.12. Dalej postępować jak przy sporządzaniu roztworów do badania wydajności mineralizacji.

W celu oznaczenia żelaza dokładnie 1,00 ml tego roztworu przenieść do następnej kolby o pojemności 10 ml, dodać 1,0 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.8., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. – aby uzyskać roztwór żelaza do badania wydajności mineralizacji.

W celu oznaczenia wanadu do roztworu 9,00 ml po mineralizacji, z którego pobrano 1,00 ml do oznaczania żelaza, dodać 1,0 ml chlorku lantanu wg punktu 5.6. i wymieszać – aby uzyskać roztwór wanadu do badania wydajności mineralizacji.

W identyczny sposób należy rozcieńczyć roztwory porównawcze i kontrolne do badania żelaza i wanadu w roztworach.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów do badania wydajności mineralizacji, roztworów kontrolnych oraz roztworów porównawczych, przyjmując ustalone wg punktu 6.4. warunki pracy spektrometru. Do zerowania spektrometru używać roztworu próbki zerowej.

Współczynniki wydajności mineralizacji (w_m) dla żelaza i wanadu obliczyć osobno wg wzoru:

$$w_m = \frac{C_m - C_o}{C_p}, \quad (1)$$

w którym:

C_m – stężenie żelaza lub wanadu w roztworze do badania wydajności mineralizacji, w mikrogramach na mililitr,

C_o – stężenie żelaza lub wanadu w roztworze kontrolnym, w mikrogramach na mililitr,
 \bar{C}_p – średnie stężenie żelaza lub wanadu w roztworze porównawczym, w mikrogramach na mililitr.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników wydajności mineralizacji osobno dla żelaza i wanadu jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (\bar{w}_m).

Dla opisanego powyżej sposobu mineralizacji współczynnik ten powinien wynosić $1,00 \pm 0,05$.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie żelazowanadu – frakcji wdychalnej (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny wg wzoru:

$$X = \frac{(C_{Fe} - C_{oFe}) \cdot V_1}{V \cdot \bar{w}_{Fe}} \cdot k_{Fe} + \frac{(C_V - C_{oV}) \cdot V_2}{V \cdot \bar{w}_V} \cdot k_V, \quad (2)$$

w którym:

C_{Fe} – stężenie żelaza w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,

C_{oFe} – stężenie żelaza w roztworze do próby ślepej, w mikrogramach na mililitr,

V_1 – objętość roztworu żelaza do badania, w mililitrach ($V_1 = 10$ ml),

\bar{w}_{Fe} – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji dla żelaza,

k_{Fe} – krotność rozcieńczenia próbki do oznaczania żelaza ($k = 10$),

C_V – stężenie wanadu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,

C_{oV} – stężenie wanadu w roztworze do próby ślepej, w mikrogramach na mililitr,

V_2 – objętość roztworu wanadu do badania, w mililitrach ($V_1 = 10$ ml),

\bar{w}_V – średnia wartość współczynnika wydajności mineralizacji dla wanadu,

k_V – krotność rozcieńczenia próbki do oznaczania wanadu ($k = 10/9$),

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach.

Adres do korespondencji/Contact details:

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

e-mail: josur@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16

POLAND

