

Rozpuszczalne związki wolframu

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Soluble tungsten compounds

Determination in workplace air

mgr PAWEŁ WASILEWSKI

<https://orcid.org/0000-0001-6735-4207>

e-mail: pawas@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

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

Numer CAS 7440-33-7

Streszczenie

Wolfram jest metalem przejściowym, który występuje w skorupie ziemskiej w postaci minerałów, z których po wydobyciu jest ekstrahowany. Brakuje danych na temat chronicznych efektów kontaktu z wolframem. Wolfram metaliczny w postaci drobnego proszku jest łatwopalny i może powodować mechaniczne podrażnienie skóry i oczu. Istnieją rozpuszczalne związki wolframu, które są sklasyfikowane jako związki toksyczne, powodujące uszkodzenie oczu i zagrażające środowisku wodnemu. Celem prac badawczych była nowelizacja normy PN-Z-04221-3:1996 dotyczącej oznaczania rozpuszczalnych związków wolframu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną z rodankiem potasu. Nowelizacja normy została przeprowadzona, ponieważ norma PN-Z-04221-3 opisuje metodę, w której oznaczalność wynosi 0,25 wartości NDS, a zgodnie z normą europejską PN-EN 482 oznaczalność metody musi być w zakresie $0,1 \div 2$ NDS. Metoda polega na zatrzymaniu aerozolu rozpuszczalnych związków wolframu na filtrze z mieszaniny estrów celulozowych, a następnie rozpuszczeniu ich w wodzie. W kolejnym etapie wolfram zredukowany jest z użyciem chlorku cyny, a następnie ulega reakcji z rodankiem potasu, dając barwny kompleks, który należy ekstrahować alkoholem izoamylowym, aby następnie zmierzyć absorbancję ekstraktu na spektrofotometrze UV-Vis. Pomiaru wykonano z użyciem spektrofotometru UV-Vis Helios firmy ThermoSpectronic model Beta. Wymagania walidacyjne przedstawione w normie europejskiej PN-EN 482 zostały spełnione przy wykonywaniu pomiarów. Dzięki metodzie można oznaczać znajdujące się w powietrzu rozpuszczalne związki wolframu o stężeniach $0,1 \div 2$ mg/m³. Granica oznaczalności LOQ wynosi 1,875 ng. Precyzja pomiarów wynosi 5,06%, a niepewność rozszerzona 22,09%. Metoda oznaczania rozpuszczalnych związków wolframu została przedstawiona w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. 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: wolfram, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, spektrofotometria, rozpuszczalne związki wolframu, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2021-2022 w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rozwoju, Pracy i Technologii. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

Tungsten is a transition metal which occurs in the Earth's crust as minerals which after being mined is extracted. There is no data on chronic effects of contact with tungsten, although fine tungsten powder is flammable and can cause mechanical irritation to skin and eyes. However, there are soluble tungsten compounds, which are classified as toxic, causing damage to the eyes, and being harmful to the aquatic environment. The aim of the study was to amend Standard No. PN-Z-04221-3 determination of soluble tungsten compounds in workplace air using spectrophotometric method with potassium thiocyanate. The amendment was performed because Standard No. PN-Z-04221-3 describes a method in which the quantification is 0.25 mg/m³, according to European Standard No. EN 482 the quantification of method must be in range of 0.1 – 2 mg/m³. The method is based on depositing soluble tungsten compounds on a cellulose esters filter and then dissolving them in water. Then tungsten is reduced with tin chloride, after reaction with potassium thiocyanate, tungsten becomes a complex. Tungsten complex should be extracted with isoamyl alcohol and then absorbance should be measured on a UV-Vis spectrophotometer. The tests were performed with the UV-Vis Helios spectrophotometer by ThermoSpectronic model Beta. The validation requirements of European Standard No. EN 482 were met. With this method soluble tungsten compounds in air can be determined at concentration of 0.1 – 2 mg/m³. The limit of quantification (LOQ) is 1.875 ng. The overall accuracy of the method is 5.06% and its relative total uncertainty is 22.09%. The method for determining tungsten has been recorded in a form of an analytical procedure (see Appendix). This article discusses problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: tungsten, determination method, workplace air, spectrophotometry, soluble tungsten compounds, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Wolfram jest pierwiastkiem z grupy metali przejściowych, występuje głównie w formie metalicznego proszku. Charakteryzuje się wysokimi temperaturami wrzenia i topnienia, jednymi z najwyższych dla metali. Wolfram metaliczny nie rozpuszcza się w wodzie, ale tworzy szereg związków, które są rozpuszczalne. Jako metal ma jedną z największych gęstości i wynosi ona 19,3 g/cm³. Masa mola wolframu wynosi 183,85 g/mol, temperatura wrzenia: 3 410 °C, temperatura topnienia: 5 900 °C (ChemPył 2020; GESTIS 2020).

Wolfram występuje naturalnie w skorupie ziemskiej w postaci minerałów, są to głównie szelit i wolframit, z których jest ekstrahowany np. z użyciem fluorków. Następnie poprzez podgrzewanie w obecności wodoru otrzymywany jest wolfram metaliczny w formie proszku. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia nie przetapia się go w sztaby, jak w przypadku innych metali (Manual of mineralogy 1985; Saunders 2004).

Główną drogą przedostawania się wolframu do organizmu są drogi oddechowe, przez które może być wchłaniany w formie drobnego proszku. Proszek ten może być uwalniany podczas obróbki rud

wolframu. Wolfram nie jest substancją toksyczną, brakuje danych na temat chronicznych efektów wywołanych narażeniem na ten metal. Wolfram metaliczny w formie drobnego proszku może przy kontakcie ze skórą i oczami powodować mechaniczne podrażnienie (GESTIS 2020).

Do rozpuszczalnych związków wolframu należy diwodrododekawolframian heksasodu, który został sklasyfikowany jako substancja toksyczna kat. zagrożenia 4., substancja powodująca uszkodzenie oczu kat. zagrożenia 1. oraz jako substancja zagrażająca środowisku wodnemu kat. zagrożenia 3. Substancji tej przypisano również zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia: H302: działa szkodliwie po połknięciu, H318: powoduje uszkodzenie oczu, H412: działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki (WE 1272/2008).

Wolframian sodu również należy do rozpuszczalnych związków wolframu, według karty charakterystyk (Chempur 2017) jest to związek toksyczny kat. zagrożenia 4. i przypisano mu zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia H302: działa szkodliwie po połknięciu. Podawanie wolframianu sodu ssakom drogą pokarmową skutkowa-

ło odkładaniem wolframu w wątrobie i nerkach, zauważono zmniejszenie wydajności tych organów. Dodatkowo zauważono zmniejszenie liczby aktywnych limfocytów Tc oraz limfocytów Th (Lemus, Venezia 2015). W literaturze zakłada się podobne działanie wolframianu heksaamonu, ponieważ związek ten ma podobną rozpuszczalność oraz podobną dostępność biologiczną, co wolframian sodu (IITRI 2010).

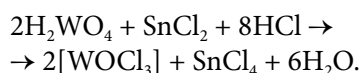
Wolframiany amonu i sodu (oraz ich odmiany) stosuje się głównie do otrzymywania wolframu poprzez podgrzewanie w temperaturze 600 °C. Otrzymuje się w ten sposób tlenek wolframu(VI), który następnie podgrzewa się w obecności wodoru, co daje wolfram metaliczny (Lassner i in. 2000).

Ustalona wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla wolframu w powietrzu na stanowiskach pracy dla związków nierozpuszczalnych wynosi 5 mg/m³, a dla związków rozpuszczalnych 1 mg/m³. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NSDCh) nie została ustalona (Rozporządzenie MRPiPS 2018).

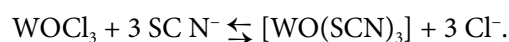
W literaturze światowej do oznaczania spektrofotometrycznego zaleca się stosowanie kompleksu rodanku wolframu. Reakcję kompleksowania przeprowadza się w środowisku wodnym, a następnie ekstrahuje się otrzymany żółty kompleks do fazy organicznej. Stosowanymi do ekstrakcji rozpuszczalnikami mogą być np. eter dietylowy, alkohol izoamylowy lub chloroform (Donaldson 1975; PN-Z-04221-3:1996; Yatirajam, Dhamija 1975).

W celu otrzymania rodanku wolframu należy najpierw zredukować kwas wolframowy(VI) za pomocą chlorku cyny(II) w środowisku kwaśnym.

Reakcja przebiega następująco:



Następnie należy przeprowadzić reakcję rodanku potasu z oksytrichlorkiem wolframu(V) (Mishra i in. 1987):



Istnieją również inne metody oznaczania wolframu. Amerykański Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (NIOSH) przedstawia następujące metody wykrywania związków wolframu (rozpuszczalnych, jak i nierozpuszczalnych): absorpcyjną spektroskopię atomową (AAS), (NIOSH 1994) oraz spektrometrię atomową emisyjną z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP – AES), (NIOSH 2003a; 2003b).

Celem prac badawczych była nowelizacja normy PN-Z-04221-3 dotyczącej oznaczania rozpuszczalnych związków wolframu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną z rodankiem potasu. W normie tej oznaczalność wynosiła 0,25 mg/m³, co odpowiada 0,25 wartości NDS obowiązującej dla rozpuszczalnych związków wolframu.

Najwyższe dopuszczalne stężenie dla rozpuszczalnych związków wolframu wynosi w Polsce 1 mg/m³ (Rozporządzenie MRPiPS 2018). Norma PN-Z-04221-3 nie spełnia wymagań obowiązujących w Polsce normy europejskiej PN-EN 482.

Celem prac badawczych było opracowanie metody o zakresie 1/10 ÷ 2 wartości NDS, co odpowiada stężeniu 0,1 ÷ 2 mg/m³, oraz wyznaczenie parametrów walidacyjnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

Do oznaczania rozpuszczalnych związków wolframu korzystano ze spektrofotometru UV-Vis Helios firmy ThermoSpectronic (USA) model Beta. Pomiar absorpcji kompleksu wolframu były prowadzone przy długości fali równej 402 nm, szczelina aparatu wynosiła 2 nm.

Do wymywania wolframu z filtra zastosowano wytrząsarkę mechaniczną typ WL-2000 (JWElec-

tronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej typ WAA 210/C/1 (Radwag, Polska). Roztwory odmierzano z użyciem mikropipet (Brand, Niemcy). Do analiz stosowano wysokiej jakości wodę demineralizowaną otrzymaną z systemu Milli-Q (Millipore, USA). Filtry membranowe użyte w analizie były wykonane z mieszaniny estrów celulozowych (SKC, USA) o średnicy porów 0,45 µm.

Odczynniki i roztwory

Podczas badania stosowano następujące odczynniki i roztwory o czystości przynajmniej cz.d.a.: kwas chlorowodorowy 36-procentowy o gęstości $d = 1,2$ g/ml (POCH, Polska), roztwór wzorcowy wol-

framu do absorpcji atomowej o stężeniu 10 mg/ml (Carl Roth, Niemcy), rodanek potasu (POCH, Polska), dihydrat chlorku cyny(II) (Chempur, Polska), alkohol izoamylowy cz.d.a. (Chempur, Polska).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Parametry oznaczania

Do oznaczania barwnego kompleksu wolframu stosuje się spektrofotometrię światła widzialnego przy długości fali $\lambda = 402$ nm. Pomiary należy prowadzić w temperaturze w zakresie $25 \div 30$ °C, gdyż może wytrącać się osad. Badania zostały wykonane przy następujących parametrach:

- długość fali światła: 402 nm
- szerokość szczeliny: 2 nm
- czas integracji: 1 s
- temperatura: 25 °C
- standardowa kuweta pomiarowa, szklana.

Krzywa wzorcowa

Roztwory do wykonania krzywej kalibracyjnej należy wykonać tego samego dnia i w tym samym czasie, ponieważ z upływem czasu absorbanca roztworów maleje. Do wyliczenia krzywej kalibracyjnej przygotowano po trzy serie roztworów wzorcowych. Analiza była prowadzona przy podanych powyżej parametrach spektrofotometru.

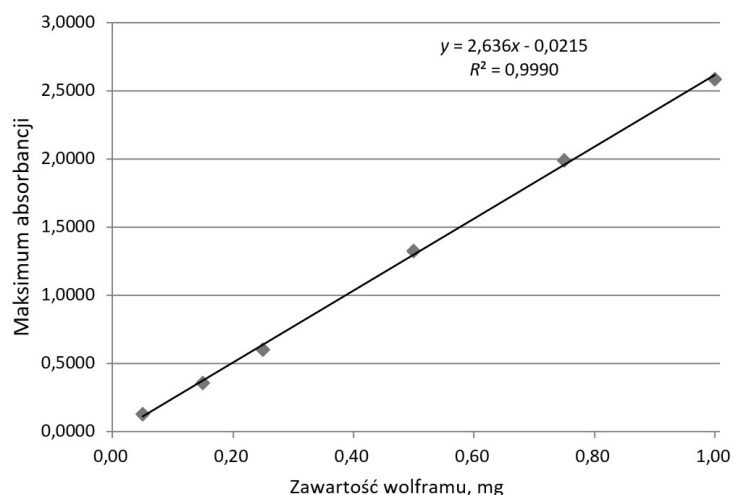
Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej rozcieńczono roztwór wzorcowy wolframu o stężeniu 10 mg/ml do roztworu wzorcowego pośredniego o stężeniu 1 mg/ml. Roztwory wzorcowe przygotowano w następujący sposób: do sześciu rozdzielaczy dodano kolejno po 50, 150, 250, 500, 750 i 1000 μ l roztworu wzorcowego pośredniego. W siódmym rozdzielaczu przygotowano próbę zerową zawierającą wszystkie substancje oprócz wolframu. Każdy rozdzielacz uzupełniono wodą do objętości 4 ml. Otrzymane w ten sposób roztwory zawierały: 0,050; 0,150; 0,250; 0,500; 0,750 i 1,000 mg wolframu. Następnie przeprowadzono reakcję kompleksowania, dodając do każdego rozdzielacza po 1,5 ml roztworu rodanku potasu, po 5 ml roztworu chlorku cyny oraz po 3,5 ml kwasu solnego. Po około 3 min otrzymany kom-

pleks ekstrahowano 6 ml alkoholu izoamylowego przez 1 min. Ekstrakt zlewano do probówek o pojemności 25 ml z podziałką, uzupełniano alkoholem izoamylowym do objętości 25 ml i przed upływem 1 h oznaczano spektrofotometrycznie. Krzywą wzorcową wykreślono, odkładając na osi odciętych ilość wolframu użytą do przygotowania roztworów wzorcowych, w miligramach, a na osi rzędnych absorbancję odpowiadającą danemu roztworowi.

Krzywa wzorcowa uzyskana z uśrednionych wyników jest opisana funkcją: $y = 2,636x - 0,0215$. Krzywa charakteryzuje się współczynnikiem korelacji $R = 0,9995$. Wykres krzywej wzorcowej przedstawiono na rycinie 1.

Badanie precyzji

W celu wyznaczenia precyzji pomiarów przygotowano po osiem roztworów roboczych ($n = 8$) na trzech następujących poziomach: 0,150; 0,500 i 1,000 mg zawartości wolframu. Oznaczenia dla każdego poziomu zawartości wolframu prowadzono w identyczny sposób jak opisano przy przygotowywaniu roztworów wzorcowych do kalibracji, a mianowicie przeprowadzono reakcje kompleksowania, dodając do każdego rozdzielacza roztwór rodanku potasu, roztwór chlorku cyny i kwas solny. Po około 3 min otrzymany kompleks ekstrahowano alkoholem izoamylowym przez 1 min. Ekstrakt zlewano do probówek z podziałką, uzupełniano do 25 ml i przed upływem 1 h oznaczano spektrofotometrycznie. Warunki spektrofotometryczne podczas przeprowadzania pomiarów precyzji były takie same jak podczas wyznaczania krzywej wzorcowej. Wartości średnich maksimum absorpcji, odchyłeń standardowych i współczynników zmienności przedstawiono w tabeli 1. Średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego wynosi: 0,775%.



Ryc. 1. Krzywa wzorcowa oznaczania wolframu uzyskana metodą spektrofotometrii UV-Vis przy długości fali 402 nm
Fig. 1. Calibration curve for determining tungsten with UV-Vis spectrophotometry, 402 nm

Badanie stopnia odzysku

W celu określenia stopnia odzysku związków wolframu z filtra z mieszaniny estrów celulozowych (MCE) wykonano pomiary dla trzech poziomów zawartości wolframu: 67, 333 i 667 μg . Na każdym poziomie wykonano po sześć pomiarów absorbancji z sześciu różnych filtrów. Filtry umieszczano w kolbach stożkowych i наносono odpowiednio objętości roztworu wzorcowego wolframu: po 50 μl roztworu wzorcowego pośredniego o stężeniu 1 mg/ml oraz 50 i 100 μl roztworu wzorcowego o stężeniu 10 mg/ml. Następnie filtry suszono w temperaturze pokojowej do wyschnięcia i dolano 6 ml ciepłej wody (ok. 50 $^{\circ}\text{C}$), po czym wytrząsano zawartość filtrów na wytrząsarce przez 15 min. Po ostygnięciu filtry przenoszono do cylindrów i w miarę potrzeby uzupełniano wodą do 6 ml. Z tej objętości pobierano 4 ml roztworu i przenoszono do rozdzielaczy w celu przeprowadzenia kompleksowania wolframu. Dalej postępowano jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej, rozpoczynając

od dodania rodniku potasu. W identyczny sposób przygotowano trzy roztwory porównawcze, ale bez filtrów, oraz próbkę zerową bez wzorca wolframu.

Wyniki pomiarów współczynnika odzysku zostały zestawione w tabeli 2., współczynnik odzysku wyniósł odpowiednio: 0,92; 0,92 i 0,94.

Wyznaczanie granicy wykrywalności i granicy oznaczalności

Do obliczenia granicy wykrywalności (LOD) posłużyła analiza wyników trzech ślepych prób, podczas których badano dziesięciokrotnie maksimum absorpcji dla każdego roztworu. Wyniki prób ślepych zestawiono w tabeli 3.

Następnie dla serii wyników każdej ślepej próby obliczono odchylenie standardowe. Do obliczenia granicy wykrywalności został wykorzystany współczynnik kierunkowy uzyskanej krzywej wzorcowej:

$$\text{LOD} = \frac{3,3 - S_0}{b},$$

Tabela 1. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych wolframu uzyskana metodą spektrofotometrii UV-Vis przy długości fali 402 nm
Table 1. Precision of calibration determinations of tungsten with UV-Vis spectrophotometry, 402 nm

Badany parametr	Zawartość wolframu, mg		
	0,150	0,500	1,000
Średnie maksimum absorbancji ($n = 8$)	0,391	1,410	2,595
Odchylenie standardowe	0,005	0,005	0,005
Współczynnik zmienności, %	1,28	0,36	0,19

gdzie:

S_0 – odchylenie standardowe,

b – nachylenie krzywej wzorcowej.

Aby przygotować roztwór do próby ślepej, należy postępować tak jak przy przygotowywaniu roztworu do krzywej wzorcowej, lecz z pominięciem dodania roztworu wolframu, a następnie zmierzyć spektrofotometrycznie maksimum absorpcji przy długości fali 402 nm.

W celu wyznaczenia granicy oznaczalności (LOQ) należy obliczyć wielokrotność granicy wykrywalności (LOD):

$$LOQ = 3 \cdot LOD.$$

Walidacja metody

Przy przeprowadzaniu walidacji metody stosowano się do wytycznych zawartych w normie PN-EN 482, tyczy się to wyznaczania krzywej wzorcowej, wyznaczania granicy wykrywalności oraz granicy oznaczalności dla trzech niezależnych prób ślepych. Dane walidacyjne metody oznaczania rozpuszczalnych związków wolframu przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 2. Współczynnik odzysku wolframu uzyskany metodą spektrofotometrii UV-Vis przy długości fali 402 nm

Table 2. Degree of recovery of tungsten with UV-Vis spectrophotometry, 402 nm

Badany parametr	Zawartość wolframu, mg		
	0,067	0,333	0,667
Średnie maksimum absorpcji roztworów po odzysku ($n = 6$)	0,201	0,619	1,445
Średnie maksimum absorpcji roztworów porównawczych ($n = 3$)	0,219	0,671	1,536
Średni współczynnik odzysku	0,92	0,92	0,94

Tabela 3. Wyznaczanie granicy wykrywalności i granicy oznaczalności kompleksu wolframu uzyskanych metodą spektrofotometrii UV-Vis przy długości fali 402 nm

Table 3. Determination of a limit of detection and limit of determination of tungsten with UV-Vis spectrophotometry, 402 nm

Badany parametr	Ślepe próby		
	1	2	3
Maksimum absorpcji ślepej próby wolframu	0,048	0,049	0,046
	0,047	0,050	0,046
	0,047	0,050	0,048
	0,047	0,049	0,047
	0,046	0,049	0,047
	0,047	0,049	0,047
	0,046	0,049	0,047
	0,046	0,049	0,047
	0,047	0,049	0,046
	0,047	0,049	0,047
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, S_0	0,0006	0,0004	0,0006
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, S_0			0,0005
Równanie krzywej kalibracji: $y = bx + a$			$y = 2,636x - 0,0215$
Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji, b			2,636
Granica wykrywalności LOD, μg			0,6250
Granica oznaczalności LOQ, μg			1,8750

Tabela 4. Parametry walidacyjne metody oznaczania wolframu**Table 4.** Validation parameters of a method for determining tungsten

Parametr	Wartość
Zakres pomiarowy	0,1 ÷ 2 mg/m ³
Zakres krzywej wzorcowej	50 ÷ 1 000 µg
Granica wykrywalności	0,6250 µg
Granica oznaczalności	1,8750 µg
Całkowita precyzja badania	5,06%
Względna niepewność całkowita	11,05%
Niepewność rozszerzona	22,09%

PODSUMOWANIE

Znowelizowano normę PN-Z-04221-3:1996 pod względem oznaczania rozpuszczalnych związków wolframu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną. Zakres metody oznaczania wynosi 0,1 ÷ 2 mg/m³, co odpowiada zakresowi 0,1 ÷ 2 wartości obowiązującego NDS dla rozpuszczalnych związków wolframu. Metoda polega na zatrzymaniu na filtrze z estrów celulozowych aerozolu oznaczanych związków znajdujących się w powietrzu. Po rozpuszczeniu związków wolframu w wodzie przeprowadza się reakcję utworzenia kompleksu rodanku wolframu, otrzymany kompleks ekstrahuje się do alkoholu izoamylowego

i oznacza spektrofotometrycznie przy długości fali 402 nm.

W związku z małą trwałością roztworu, co wiąże się ze zmniejszeniem absorbancji roztworu w czasie, roztwory do krzywej i oznaczania wolframu należy przygotowywać równolegle w celu uniknięcia fałszywych wyników.

Metoda spełnia wymagania zawarte w normie PN-EN 482 i ma dobrą precyzję oznaczeń. Metoda może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy przy oznaczaniu zawartości wolframu w powietrzu.

PIŚMIENNICTWO

Chempur (2017). Sodu wolframian 2 hydrat. Karta charakterystyk [http://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/sodu_wolframian_2h.pdf, data dostępu: 6.10.2020].

ChemPył (2020). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. CIOP-PIB, Warszawa.

Donaldson E.M. (1975). Spectrophotometric determination of tungsten in ores and steel by chloroform extraction of the tungsten-thiocyanate-diantipyrilmethane complex. *Talanta* 22(10–11), 837–841.

GESTIS (2020). Tungsten. GESTIS Substance database. Germany, Sankt Augustin, BG Institute for Occupational Safety and Health.

IITRI. (2010). Bioaccessibility studies of five tungsten substances using simulated gastric, alveolar, interstitial, lysosomal and sweat fluids. Report No. 2234-001. [Unpublished Report] Chicago.

Lassner E., Schubert W.-D., Lüderitz E., Wolf H.U. (2000). Tungsten, tungsten alloys, and tungsten compounds. [W:] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.

Lemus R., Venezia C.F. (2015). An update to the toxicological profile for water-soluble and sparingly soluble tungsten substances. *Crit. Rev. Toxicol.* 45(5), 388–411.

Manual of mineralogy (After James D. Dana), (1993). 21st ed., by C. Klein, C.S. Hurlbut Jr. Wiley, New York.

Mishra N., Sinha S.K., Patel K.S., Mishra R.K. (1987). Extraction and spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate and amides. *Analyst* 112(8), 1131–1134.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), (1994). Tungsten (Soluble and Insoluble) – Method 7074. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), (2003a). Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Method 7301. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), (2003b). Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Method 7300. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed.

PN-EN 482+A1:2016 Narazenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04221-3:1996 Badania zawartości wolframu i jego związków – Oznaczanie rozpuszczalnych związków wolframu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną z rodankiem potasu.

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 mixtures].

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 ze zm.

Saunders N. (2004). Tungsten and the elements of groups 3 to 7 (The periodic table). Chicago.

Yatirajam V., Dhamija S. (1975). Spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate. *Talanta* 22(9), 760–762.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA ROZPUSZCZALNYCH ZWIĄZKÓW WOLFRAMU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ SPEKTROFOTOMETRII W ŚWIETLE WIDZIALNYM

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania rozpuszczalnych związków wolframu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem spektrofotometrii w świetle widzialnym. Metodę stosuje się podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie związków rozpuszczalnych wolframu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 720 l).

Metody nie należy stosować w obecności azotanów i fluorków, jak również w obecności molibdenu w ilości większej niż 0,4 mg oraz glinu w ilości większej niż 0,2 mg w próbce analitycznej.

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na: zatrzymaniu aerozolu rozpuszczalnych związków wolframu na filtrze z mieszaniny estrów celulozy (MCE), wypłukaniu wodą pochłoniętych substancji, przeprowadzeniu reakcji barwnej z rodankiem potasu, ekstrakcji kompleksu rodanku wolframu alkoholem izoamylowym i oznaczeniu spektrofotometrycznym.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać

z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym. Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki i roztwory

Należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści wodą.

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. Alkohol izoamylowy cz.d.a.

5.2. Chlorek cyny(II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, roztwór 40-procentowy (*m/m*) w kwasie solnym wg punktu 5.3. Roztwór jest trwały przez dobę.

5.3. Kwas solny stężony, 36-procentowy (*m/m*) o $d = 1,2 \text{ g/ml}$

5.4. Rodanek potasu, roztwór 20-procentowy (*m/m*) w wodzie

5.5. Roztwór wzorcowy wolframu, o stężeniu 10 mg/ml do absorpcji atomowej

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni wolframu, o stężeniu 1 mg/ml: do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml dodać 1 ml roztworu wzorcowego o stężeniu 10 mg/ml wg punktu 5.5., a następnie uzupełnić do kreski wodą.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Aspirator umożliwiający pobieranie powietrza ze stałym przepływem 2 l/min lub mniejszym

6.2. Cylindry o pojemności 10 ml z podziałką

6.3. Kolby stożkowe o pojemności 25 ml

6.4. Lejki rozdzielcze o pojemności około 50 ml

6.5. Pipety i mikropipety do sporządzania roztworów

6.6. Probówki o pojemności 25 ml z podziałką

6.7. Filtry z mieszaniny estrów celulozy (MCE) o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$

6.8. Spektrofotometr do pomiarów w zakresie światła widzialnego wyposażony w kuwety o grubości warstwy absorbującej 10 mm.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg punktu 6.7. przepuścić 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 2 l/h.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu lejków rozdzielczych wg punktu 6.4. odmierzyć kolejno odpowiednią mikropipetą: 50, 150, 250, 500, 750 i 1 000 μ l roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.6., co odpowiada zawartości: 0,050; 0,150; 0,250; 0,500; 0,750 i 1,000 mg wolframu. Siódmy lejek służy do przygotowania próby zerowej zawierającej wszystkie roztwory oprócz wolframu. Następnie każdą próbkę oraz próbę zerową uzupełnić wodą do objętości 4 ml i wymieszać. Dodać po 1,5 ml roztworu rodanku potasu wg punktu 5.4., po 5 ml roztworu chlorku cyny wg punktu 5.2. oraz po 3,5 ml kwasu solnego wg punktu 5.3. Po upływie 3 min ekstrahować kompleks wolframu 6 ml alkoholu izoamyłowego wg punktu 5.1. przez około 1 min. Zlać ekstrakt do probówki wg punktu 6.6. Uzupełnić zawartość probówki do 25 ml alkoholem izoamyłowym wg punktu 5.1. Przed upływem 1 h zmierzyć absorbancję otrzymanych roztworów wzorcowych wolframu przy długości fali światła 402 nm względem próby zerowej.

Pomiary absorbancji dla każdego stężenia wykonać trzykrotnie.

Obliczyć średnią wartość absorbancji poszczególnych roztworów.

Krzywą wzorcową sporządzić odkładając na osi odciętych zawartość wolframu we wzorcach w mikrogramach, a na osi rzędnych – średnie absorbancje.

Jeśli temperatura otoczenia podczas przygotowywania skali wzorców jest zbyt niska (<25 °C), podczas przygotowywania próbek może nastąpić wytrącenie się białego osadu. Wtedy zawartość lejków rozdzielczych lub probówek należy lekko podgrzać w strumieniu letniej wody o temperaturze 25 ÷ 30 °C do rozpuszczenia osadu.

9. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Sześć filtrów wg punktu 6.7. umieścić osobno w kolbach stożkowych wg punktu 6.3., nanieść na każdy po 90 μ l roztworu wzorcowego wolframu o stężeniu 10 mg/ml wg punktu 5.5. i pozostawić do całkowitego wyschnięcia. Równolegle przygotować próbkę kontrolną z czystego filtra oraz roztwór porównawczy przez dodanie do kolby stożkowej bez filtra 90 μ l roztworu wzorcowego wolframu o stężeniu 10 mg/ml wg punktu 5.5. Następnie do kolb stożkowych dodać po 6 ml ciepłej wody o temperaturze około 50 °C i wytrząsać przez 15 min. Przenieść roztwory z nad filtrów do cylindrów wg punktu 6.2. Po ostygnięciu roztworów uzupełnić je w miarę potrzeby wodą do objętości 6 ml i dokładnie wymieszać. Pobrać po 4 ml otrzymanych roztworów i przenieść do lejków rozdzielczych wg punktu 6.4. Dalej postępować jak podczas przygotowywania roztworów wzorcowych wg punktu 8., rozpoczynając od dodania do każdego lejka po 1,5 ml rodanku potasu wg punktu 5.4.

Współczynnik odzysku (k) obliczyć wg wzoru:

$$k = \frac{A_n - A_0}{A_p},$$

w którym:

A_n – średnia absorbancja roztworów do wyznaczenia współczynnika odzysku,

A_0 – średnia absorbancja roztworu kontrolnego,

A_p – średnia absorbancja roztworu porównawczego.

10. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, umieścić w kolbie stożkowej wg punktu 6.3., dodać 6 ml ciepłej wody i wytrząsać przez 15 min. Po ostygnięciu próbki uzupełnić ją w miarę potrzeby wodą do objętości 6 ml. Pobrać 4 ml z otrzymanego roztworu (próbka analityczna) i przenieść do lejka rozdzielczego wg punktu 6.4. Dalej postępować jak przy sporządzaniu skali wzorców wg punktu 8., rozpoczynając od dodania 1,5 ml roztworu rodanku potasu wg punktu 5.4. Jeżeli podczas przygotowywania próbki wytrąci się biały osad, należy podgrzać zawartość lejka rozdzielczego lub probówki w strumieniu letniej wody o temperaturze 25 ÷ 30 °C do rozpuszczenia osadu.

Równocześnie w identyczny sposób jak próbkę badaną przygotować próbkę kontrolną, rozpoczy-

nając od umieszczenia w kolbie stożkowej nieużywanego filtra wg punktu 6.7.

Pomiar absorbancji badanej próbki wykonać w taki sam sposób jak w punkcie 8. względem próby zerowej. Odczytać zawartość wolframu z krzywej wzorcowej.

11. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie (X) rozpuszczalnych związków wolframu (w przeliczeniu na W) w badanym powietrzu obliczyć w mg/m^3 wg wzoru:

$$X = \frac{6 \cdot (m - m_0) \cdot 1000}{V_1 \cdot V \cdot k},$$

gdzie:

m – zawartość wolframu w próbce pobranej do analizy (próbka analityczna) odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_0 – zawartość wolframu w próbce kontrolnej, odczytanej z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V_1 – objętość roztworu próbki pobrana do analizy, (próbka analityczna), 4 ml,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

k – współczynnik odzysku wg rozdziału 9,

6 – całkowita objętość roztworu próbki, ml.

Adres do korespondencji/Contact details:

mgr PAWEŁ WASILEWSKI

e-mail: pawas@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16

POLAND

