

dr EWA GAWĘDA
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Kobalt w środowisku pracy – zagrożenia i oznaczanie

Kobalt jest błyszczącym, srebrzysto-białym, twardym metalem, stosunkowo mało rozpowszechnionym w przyrodzie. Znajduje się przede wszystkim w minerałach – smaltynie i kobaltynie w połączeniu z arsenem, żelazem, niklem i siarką. Na skalę przemysłową otrzymuje się go głównie z rud miedziowo-kobaltowych, których złóż w Polsce w ogóle nie ma. Kobalt ma właściwości magnetyczne niewiele słabsze od żelaza. Topi się w temperaturze 1480°C, temperatura wrzenia wynosi 2900°C, ciężar atomowy 58,94, a ciężar właściwy 8,9 g/cm³. Właściwościami chemicznymi zbliżony jest do żelaza i niklu, jest bardzo odporny na działanie alkaliów, rozpuszcza się natomiast w mocnych kwasach, zwłaszcza w azotowym.

Czysty kobalt otrzymany w postaci proszku może być spiekany w atmosferze wodoru, kuty i wyciągany w druty. Elektrolityczny – zawiera zwykle 99,2% Co i 0,7% Ni. Kobalt używany jest głównie do wyrobu różnych stopów, zwłaszcza tzw. stellitów, zawierających 60-65% Co. Służą one do produkcji zaworów i pierścieni silników lotniczych, samochodowych, parowych, itp. Stopy zawierające 45-50% kobaltu i 25-30% chromu używane są do wyrobu szybko tnących stali narzędziowych, a ponadto do pokrywania powierzchni innych metali (są bardzo twarde i odporne na korozję). Stop 75% Co i 25% Cr jest łatwy do obróbki i nie traci połysku pod działaniem roztworów słabych kwasów lub soli. Oprócz tego, kobaltu używa się do wyrobu elektrycznych grzejnych drutów oraz taśm do pieców elektrycznych.

Narażenie w warunkach przemysłowych występuje na kobalt w postaci dymów i pyłów. Wchłanianie są one drogą oddechową wywołując głównie zatrucia przewlekłe. W zatruciu przewlekłym najczęściej spotykanymi objawami są: kaszel, stany zapalne jamy nosowo-gardłowej,

oskrzeli i płuc oraz zwłóknienie tkanki płucnej. Ponadto obserwuje się niewydolność układu oddechowego i uszkodzenie mięśnia sercowego, obniżenie ciśnienia krwi, anemię, upośledzenie funkcji tarczycy i wiele innych. Ostre zatrucia metalicznym kobaltem zdarzają się rzadko i sprowadzają się do silnych ataków astmy oskrzelowej. Brak jest danych o wchłanianiu metalicznego kobaltu drogą pokarmową i przez skórę. Wiadomo natomiast, że wchłania się on z miejsca podskórnej implantacji. Spotykane są również skórne odczyny alergiczne, szczególnie u osób uczulonych na kobalt, objawiające się głównie wypryskiem kontaktowym na dłoniach.

Doniesienia o odległych skutkach wchłaniania metalicznego kobaltu nie są jednoznaczne, choć w świetle dotychczasowych badań nie są wykluczone. Kobalt wchłonięty do organizmu drogą inhalacyjną wydalany jest głównie z moczem. Około 10% wchłoniętej dawki ulega długotrwałej kumulacji, prawdopodobnie w kościach. Przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) kobalt został zaliczony do czynników prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi.

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 kobaltu (kobalt metaliczny – dymy i pyły) 0,05 mg/m³, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) 0,2 mg/m³. Wartość NDS kobaltu została w 1986 r. znacznie obniżona (poprzednio była dziesięciokrotnie wyższa i wynosiła 0,5 mg/m³). Zgodnie z wykazem niebezpiecznych substancji chemicznych (załącznik do rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opie-

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

ki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 r. – Dz.U. RP załącznik do nr 105, poz. 671 z 10 września 1997 r.) kobalt został zaliczony do substancji szkodliwych (oznakowanie X_n), a rodzaje zagrożeń, jakie może powodować to R42/43 (może powodować uczulenie w przypadku narażenia drogą oddechową oraz w przypadku kontaktu ze skórą).

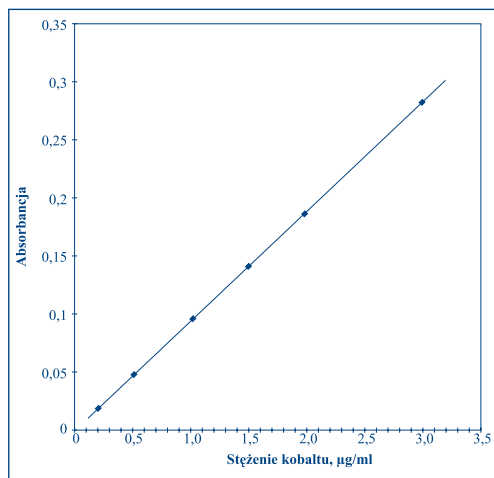
W literaturze można znaleźć bardzo dużo danych dotyczących oznaczania kobaltu w różnych środowiskach. Z metod konwencjonalnych można wymienić metodę spektrofotometryczną z 1-nitrozo-2-naftolem lub 2-nitrozo-1-naftolem oraz metodę rodankową. Z nowszych technik stosowanych do oznaczania kobaltu wymienienia się technikę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) oraz technikę indukcyjnie sprzężonej plazmy (ICP AES). I tak np. NIOSH (NIOSH Manual of Analytical Methods, Cincinnati 1994, Fourth edition, vol. 2, Method 7027 – Cobalt and compounds, as Co) rekomenduje do oznaczania pyłów i dymów Co w powietrzu na stanowiskach pracy metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen. Próbkę powietrza należy pobierać przy użyciu filtrów membranowych z estrów celulozy o średnicy porów 0,8 μm. Osadzony na filtrze kobalt rozpuszcza się początkowo w wodzie królewskiej (w temperaturze pokojowej), a następnie filtr mineralizuje na gorąco po dodaniu stężonego kwasu azotowego. Próbkę rozpuszcza się w 5% roztworze HNO₃ i oznacza Co w płomieniu palnika powietrze-acetylen

ZALEŻNOŚĆ ABSORBANCJI OD STĘŻENIA KOBALTU

| Numer wzorca | Stężenie kobaltu we wzorcu, µg/ml | Stężenie kobaltu w powietrzu, mg/m ³ | Absorbancja A | Względne odchylenie standardowe, % |
|--------------|-----------------------------------|---|---------------|------------------------------------|
| 1 | 0,2 | 0,010 | 0,019 | 2,6 |
| 2 | 0,5 | 0,025 | 0,048 | 1,5 |
| 3 | 1,0 | 0,050 | 0,097 | 0,7 |
| 4 | 1,5 | 0,075 | 0,143 | 0,7 |
| 5 | 2,0 | 0,100 | 0,192 | 0,9 |
| 6 | 3,0 | 0,150 | 0,289 | 1,0 |

(płomień utleniający) przy długości fali 240,7 nm. Metodę tę opracowano dla zakresu stężeń kobaltu 0,03-0,26 mg/m³, jednak faktyczny zakres roboczy wynosi 0,01-0,3 mg/m³ (dla 300 l powietrza). Zalecana przez NIOSH metoda jest specyficzna dla kobaltu.

Znormalizowana metoda oznaczania kobaltu podana w polskiej normie (PN-86/Z-04161/02 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości kobaltu i jego związków. Oznaczanie kobaltu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej*) opracowana została w 1986 r. na podstawie metody NIOSH. Zakres stężeń kobaltu jakie można oznaczać metodą podaną w PN dostosowany był do poprzedniej wartości NDS (wynosi on 0,125-2,5 mg/m³). Z uwagi na zbyt małą oznaczalność metody podanej w PN nie było możliwe dokonywanie oceny narażenia zawo-



Krzywa wzorcową dla kobaltu

dowego osób zatrudnionych przy pracach z kobaltem po obniżeniu wartości NDS.

W ramach Strategicznego Programu Rządowego (SPR-1) pn. „Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy” w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy przeprowadzono badania doświadczalne, których celem była nowelizacja wymienionej polskiej normy.

Pomiary absorbancji wykonywano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej SP9 firmy Pye Unicam (Anglia) wyposażonego w:

- lampę z katodą wnątkową do oznaczania kobaltu,
- komputer SP9 firmy Pye Unicam PU 9090,
- kompresor powietrza PU 9003 firmy Pye Unicam (stały przepływ powietrza 4,5 l/min).

Optymalne parametry oznaczania

Linia analityczna

Najczęściej stosowaną – w przypadku oznaczania kobaltu metodą ASA linią – jest linia o długości fali 240,7 nm (ta długość fali jest również zalecana w PN). Uzyskuje się w jej przypadku zarówno najlepszą czułość, jak i precyzję oznaczania. Inne linie, które mogłyby być wykorzystane do oznaczania – to linie o długościach: 241,2; 242,5; 243,6; i 252,1 nm. Czułość metody jest jednak dla nich 1,2-6 razy niższa niż w przypadku wykorzystania linii 240,7 nm.

Prąd zasilania lampy

Natężenie prądu zasilającego lampę, jakie można zastosować do oznaczania znajduje się w przedziale 7-15 mA. Absorbancja jest w tym zakresie prawie stała dla ustalonych optymalnych wartości innych parametrów. Stosowano prąd zasilania lampy 9 mA, dla którego uzyskano zarówno najlepszą czułość jak i precyzję.

Skład płomienia i obszar pomiarowy

Ponieważ – jak wynika z literatury i wcześniejszych ustaleń – kobalt w wymagany zakres stężeń może być oznaczany w płomieniu powietrze-acetylen

(jest to płomień uniwersalny), badania przeprowadzono dla tej właśnie wersji techniki ASA. Ważną sprawą było dobranie optymalnego składu płomienia, gdyż od tego przede wszystkim zależy czułość. Skład mieszaniny powietrze-acetylen ustalono drogą eksperymentalną. Największą czułość oznaczania kobaltu uzyskano dla płomienia utleniającego, bliskiego stechiometrycznemu. Absorbancja dla przepływu acetyleny 0,8-1,2 l/min przyjmowała największą wartość. Stwierdzono, że aby uzyskać największą czułość oraz dobrą precyzję należy zastosować przepływ acetyleny 1,0 l/min.

W celu znalezienia obszaru o największej gęstości atomów, a tym samym maksymalnej czułości, co w przypadku oznaczania kobaltu na żądanym poziomie było sprawą najważniejszą, zbadano rozkład jego atomów w płomieniu powietrze-acetylen o dobranym wcześniej składzie. Rozkład atomów kobaltu wykazuje maksimum dla wysokości nad palnikiem 5-8 mm.

Wymiary wiązki promieniowania (szerokość szczeliny)

W badaniach ustalono, że szerokość wiązki promieniowania (szerokość szczeliny) powinna w przypadku oznaczania kobaltu wynosić 0,2 mm (uzyskuje się wtedy najlepszą czułość). Dla szczeliny 0,5 mm czułość jest mniejsza, z kolei precyzja nieco większa. Jednak wobec konieczności oznaczania kobaltu na stosunkowo niskim obecnie poziomie oznaczanie należy przeprowadzać dla mniejszej szerokości szczeliny.

W wyniku przeprowadzonych badań przyjęto następujące optymalne warunki pracy spektrometru absorpcji atomowej w przypadku oznaczania kobaltu w płomieniu powietrze-acetylen:

- długość fali 240,7 nm,
- szerokość szczeliny 0,2 mm,
- prąd zasilania lampy z katodą wnątkową 9 mA,
- płomień podtlenek azotu-acetylen o składzie redukującym,
- obszar pomiarowy 6 mm nad palnikiem.

Krzywa wzorcowa oraz precyzja

Skalę wzorców sporządzano w ten sposób, że do kolb pomiarowych o pojemności 50 ml odmierzano określone ilości roztworu wzorcowego kobaltu i uzupełniano do kreski 5% roztworem (V/V) kwasu azotowego. Zawartości kobaltu w próbkach wzorcowych wynosiły 0,2-3,0 µg/ml. Przyjmując ustalone warunki pracy spektrometru wykonano pomiary absorbancji poszczególnych roztworów wzorcowych. Pomiary absorbancji dla każdego stężenia wykonywano dwukrotnie, przygotowując za każdym razem nową skalę wzorców. W tabeli zamieszczono zmierzone wartości absorbancji w zależności od stężenia kobaltu w roztworze wzorcowym oraz wartości względnego odchylenia standardowego dla poszczególnych wartości absorbancji (po 6 odczytów dla każdego stężenia), na rysunku natomiast krzywą wzorcową. Jest ona prostoliniowa w badanym zakresie stężeń kobaltu w roztworach wzorcowych. Czulość b (współczynnik nachylenia b obliczony metodą najmniejszych kwadratów dla równania regresji $y = a + x$) wynosi 0,096.

W przypadku, gdy spektrofotometr wyposażony jest w komputer można bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania kobaltu w badanej próbce dokonać jego standaryzacji, używając pięciu roztworów wzorcowych w zakresie stężeń kobaltu 0,2-3,0 µg/ml (pomija się wtedy etap wykreślenia krzywej wzorcowej). Stężenie kobaltu w badanej próbce powietrza podawane jest wtedy automatycznie.

Uzyskane wartości absorbancji wykazywały dobrą powtarzalność. Przykładowo – względne odchylenie standardowe S_r (wyznaczone na podstawie pomiarów dla 7 niezależnie sporządzonych próbek) wynosiło dla stężenia kobaltu odpowiadającego 1/2 wartości NDS – 0,033.

Pobieranie próbek powietrza i badanie stopnia odzysku

Zarówno w metodzie wg NIOS, jak i PN-86/Z-04161/02 do pobierania próbek

powietrza zanieczyszczonego pyłami kobaltu i/lub jego związków stosuje się filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,8 µm. Filtry takie (ewentualnie o średnicy porów 1,5 µm) są również stosowane w Polsce do pobierania próbek powietrza przy oznaczaniu innych metali w środowisku pracy. Szybkość przepływu powietrza podczas pobierania próbek wynosi na ogół (w przypadku poboru stacjonarnego) 20 l/min. Taką metodę pobierania próbek powietrza zastosowano również w metodzie oznaczania kobaltu, która będzie podstawą znowelizowanej wymienionej PN. Objętość powietrza, jaką należy pobrać, aby oznaczyć Co przynajmniej od ok. 1/4 wartości NDS (a więc od 0,2 µg/ml) powinna wynosić 500 l.

Filtry, za pomocą których pobierane są próbki powietrza należy następnie zmineralizować. Do mineralizacji matrycy (w tym przypadku filtr membranowy) używa się zwykle stężonego kwasu azotowego. Użycie jednak tego kwasu na gorąco może spowodować pasywację kobaltu, co uniemożliwi przeprowadzenie do roztworu całej próbki. Dlatego, należy najpierw użyć do rozpuszczenia próbki wody królewskiej. Proces ten prowadzi się przez 30 minut, w temperaturze pokojowej. Następnie roztwór ogrzewa się na płycie grzejnej (temperatura ok. 140°C), aż odparuje prawie do sucha. Dodaje się stężony kwas azotowy i nadal ogrzewa. Ta faza przygotowania próbki przeprowadzana jest dwukrotnie. Suchą pozostałość rozpuszcza się w 5% kwasie azotowym i oznacza stężenie kobaltu metodą płomieniową ASA w ustalonych warunkach. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że odzysk kobaltu z filtra przy zastosowaniu podanego wyżej sposobu mineralizacji jest 100-procentowy.

Wpływ substancji towarzyszących

Jak wynika z literatury – wpływy ze strony substancji współwystępujących (i to zarówno kationów metali, jak i anionów kwasów) – nie stanowią w przypadku oznaczania kobaltu metodą płomienio-

wą ASA istotnego problemu. Obecność wielu metali, jak również soli (siarczany, chlorki, azotany, fosforany i inne) w analizowanej próbce nie wpływa na sygnał, a więc i mierzoną absorbancję. Potwierdziły to również przeprowadzone badania. Przygotowano próbki zawierające oprócz Co (w ilości odpowiadającej wartości NDS) obcy metal lub jony SO_4^{2-} , ClO_3^- , F^- , PO_4^{3-} i Cl^- (w znacznym nadmiarze). Ilość danego metalu w próbce odpowiadała kilku wartościom NDS w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania (objętość próbki powietrza – 500 l; objętość analizowanego roztworu – 25 ml). Stwierdzono, że obecność w badanej próbce kationów: kadmu, żelaza, chromu, kobaltu, miedzi, niklu, magnezu, glinu, ołowiu, sodu, potasu, molibdenu, cyny, srebra, manganu, wolframu i wanadu nie wpływa na wynik oznaczania kobaltu metodą ASA. Zmierzone wartości absorbancji były w granicach błędu – równe absorbancji odpowiedniej próbki wzorcowej zawierającej jedynie kobalt.

* * *

Przy zastosowaniu opracowanej metody można oznaczać stężenia kobaltu w roztworze w zakresie 0,2-3,0 µg/ml. Zakres stężeń kobaltu na stanowiskach pracy wynosi dla próbki powietrza o objętości 500 l i objętości badanego roztworu próbki 25 ml: 0,01-0,15 mg/m³. Zakres ten można łatwo poszerzyć w stronę większych stężeń. Próbkę badaną należy w tym celu odpowiednio rozcieńczyć 5% kwasem azotowym, a krotność rozcieńczenia uwzględnić przy obliczaniu wyniku oznaczania.

Metoda jest dostosowana do obecnie obowiązującej wartości NDS (zakres krzywej wzorcowej odpowiada 1/5 - 3 wartości NDS). Jej opracowanie umożliwi przeprowadzanie oceny narażenia zawodowego pracowników ekspozowanych na kobalt.