

*Гилева О.В.*

## Определение аэрозолей ванадия в воздухе производственной зоны методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргонной плазмой

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Роспотребнадзора, г. Пермь

*Gilyova O.V.*

### Determination of the vanadium aerosols in working areas using inductively coupled argon plasma mass spectrometry

#### Резюме

Приведены параметры масс-спектрометрического определения ванадия в воздухе рабочей зоны Чусовского металлургического предприятия; установлена достоверная корреляционная связь между концентрациями диоксида ванадия в воздухе рабочей зоны и концентрациями ванадия в цельной крови рабочих и служащих.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрический метод, индуктивно связанная плазма, ванадий, воздух рабочей зоны, цельная кровь, рабочие металлургического предприятия

#### Summary

In this paper, we present parameters of mass spectrometric determination of vanadium in the working area air of the Chusovoy metallurgical enterprise, as well as the trustworthy correlation between divanadium pentoxide in the working area air and vanadium concentrations in the blood of the workers and employees in the Chusovoy metallurgical enterprise.

**Key words:** mass spectrometry, inductively coupled plasma, vanadium, working area air, whole blood, metallurgical enterprise workers

#### Введение

Чусовской металлургический завод (ОАО ЧМЗ) является крупнейшим производителем ферро – ванадиевых сплавов. В выбросах наиболее опасными соединениями, в том числе и по массе, являются соединения ванадия. Специалистам в области промышленной гигиены и охраны труда необходимо определять эффективность принимаемых мероприятий для контроля вредных воздействий на работников, что обычно достигается изменениями содержания металлов в воздухе рабочей зоны.

Для определения ванадия в воздухе рабочей зоны утверждены следующие методы: рентгенофлуоресцентный, с диапазоном определяемых концентраций 0,02-5,0 мг/м<sup>3</sup> с погрешностью 25% (МУК 4.1.1354-03); атомно-абсорбционный метод с электротермической атомизацией с диапазоном определения 0,03-86,0 мг/м<sup>3</sup> (М-МВИ-34-04); атомно-абсорбционный метод в пламени C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O для различных диапазонов и пределов обнаружения (М-01В/2001, МУ № 4945-88). ГОСТ Р ИСО 15202-1-2007 регламентирует определение содержания ванадия в твердых частицах аэрозоля методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, предел обнаружения измерений в растворе составляет 1,25мкг/дм<sup>3</sup>. Масс-спектральный анализ с индуктив-

но связанной плазмой назван в качестве рекомендованного метода в «Проекте стратегии мониторинга и программы измерений ЕМЕП на 2004-2009 годы» [1]. В то же время, наряду с расширением методической базы для оценки тяжести и характера воздействия производственного фактора, результаты, полученные в рамках биомониторинга, более желательны в токсикологических исследованиях, чем оценки, исходящие из концентраций токсичных веществ в объектах, с которыми соприкасается человек. Кроме того, мониторинг состояния здоровья людей, занятых на вредном производстве, осуществляемый при плановых профилактических осмотрах, является важным механизмом предупреждения профессиональных заболеваний.

Актуальность данной проблемы определила цель настоящих исследований: использование масс – спектрометрического метода для определения содержания ванадия в воздухе рабочей зоны и совершенствование методического обеспечения аналитического определения ванадия для задач медико-биологического мониторинга.

#### Материалы и методы

Анализ проб воздуха промышленной зоны осуществлялся на масс-спектрометре с индуктивно-связанной аргонной плазмой Agilent 7500сх (США). Отбор проб воз-

Таблица 1. Результаты исследования образцов воздуха рабочей зоны на территории ОАО ЧМЗ, мг/м<sup>3</sup>

Соединение	Рабочая зона ОАО ЧМЗ									
	ПДК <sub>ч.р.з.</sub> мг/м <sup>3</sup>	Ферросплавный цех			ЭМУ			Дуплексный цех		
		Химич. отд.	Проиц. ванадия	Обжиг. отдел.	Печь плавки FeV	Печь плавки V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Склад	Конвер. отдел.	Мартен. отдел.	Участок подгот. стали
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1 аэрозоль	0,086±0,017	0,125-0,266	0,012±0,002	0,117±0,023	0,388±0,077	0,272±0,054	0,097±0,019	0,012±0,004	0,042±0,008

Таблица 2. Концентрация ванадия в цельной крови рабочих и служащих ОАО ЧМЗ, мкг/мл

Профессия, рабочее место		Ванадий		
		n	M±m, мкг/мл	p
Служащие, г. Пермь (контроль)		28	0,0023±0,0003	
Служащие заводоуправления, г. Чусовой		8	0,0029±0,0002	0,49
Дуплексный цех	Сталевар	14	0,0066±0,0008	0,0274
	Машинист крана	42	0,0049±0,0012	0,015
ЭМУ	Плавильщик V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	0,0069±0,0012	0,0003
	Плавильщик FeV	14	0,0055±0,0011	0,0001
	Машинист крана	7	0,0039±0,0009	0,001
Ферросплавный цех	Аппаратчик химического отделения	46	0,0063±0,002	0,0002
	Шихтовщик	20	0,00499±0,0015	0,001
	Обжигальщик	14	0,0041±0,0014	0,0134
	Машинист крана	13	0,0039±0,0008	0,0014

духа рабочей зоны ОАО ЧМЗ (октябрь 2010г.) проводили в соответствии ГОСТ Р 12.1.005-88, Р 2.2.2006-05 [2,3]. На фильтры отбирали около 500 дм<sup>3</sup> воздуха со скоростью 50 л/мин в течение 10-15 минут.

Озоление фильтров проводили в муфельной печи ПДП-18М (Россия) в кварцевых стаканах с добавлением раствора внутреннего стандарта в течение 3,5 ч при температуре 500-550°C. В качестве внутреннего стандарта использовали раствор эрбия с концентрацией 1мг/дм<sup>3</sup> (G 1820-60372,USA). Для анализа остаток после охлаждения растворяли в 10 см<sup>3</sup> 1% азотной кислоты. Градуировочные растворы были приготовлены из раствора ГСО-7267-96 для ионов ванадия (Россия) в диапазоне концентраций 0-50,0 мкг/дм<sup>3</sup>.

Содержание ванадия в крови определяли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной аргоновой плазмой Agilent 7500сх (США) в соответствии с МУК 4.1.1483-03[4]. Калибровочные растворы были приготовлены из раствора ГСО-7267-96 для ионов ванадия в диапазоне концентраций 0,01-1,0 мкг/дм<sup>3</sup>. Использовали два способа пробоподготовки - микроволновое разложение в системе МС-6 (Россия) и кислотное растворение в 1% растворе HNO<sub>3</sub>.

## Результаты и обсуждение

Отбор воздуха рабочей зоны ОАО ЧМЗ проводили на территории ферросплавного цеха (8 точек отбора), электрометаллургического отделения (ЭМУ, 4 точки отбора), дуплексного цеха (10 точек отбора) во время характерных рабочих ситуаций. В ферросплавном цехе в отделении шихтоподготовки происходит подготовка ванадиевого шлака; в отделении обжига осуществляется высокотемпературный окислительный обжиг шихты, а в химическом отделении переводят ванадий из шихты в раствор с последующим выделением осадка диванадия пентоксида. В плавильном корпусе ЭМУ обследованы рабочие места: печь плавки диванадия пентоксида, печь плавки феррованадия, склад готовой продукции, место машиниста крана. В дуплексном цехе проводится переработка чугуна и выплавка стали. В конвертерном отделении осуществляется переработка ванадиевого чугуна с целью получения ванадиевого шлака (сырье для производства феррованадия) и рафинированного чугуна для производства стали. В мартеновском отделении осуществляется выплавка и разливка стали. Результаты исследования образцов воздуха рабочей зоны на территории ОАО ЧМЗ

представлены в таблице 1. Известно, что аэрозоли диоксида ванадия отнесены к 1 классу опасности. Степень безопасности работы на производстве определяется соблюдением ПДК опасных веществ в воздухе рабочей зоны [5]. Превышение ПДК м.р.з. обнаружено на химическом участке, в отделении фильтрации, на рабочем месте аппаратчика по производству соединений ванадия. На участке ЭМУ превышение ПДК наблюдается в зоне печей плавки диоксида ванадия и феррованадия, а также на складе готовой продукции. В дуплексном цехе превышение ПДК не обнаружено.

Одновременно с исследованием проб воздуха на перечисленных рабочих местах определено содержание ванадия в образцах цельной крови рабочих, занятых на данном производстве (таблица 2). Результаты представляли как среднюю  $\pm$  ошибку средней ( $M \pm m$ ) в мкг/мл. Статистическую достоверность различий оценивали с помощью  $t$  - критерия Стьюдента. Различия при  $p \leq 0,05$  считали статистически значимыми. Для контроля правильности результатов анализа использовали стандартные образцы крови SERONORM L2 (Норвегия).

Контрольная группа была сформирована из 28 служащих государственного учреждения г. Перми, не связанных с работой на металлургическом производстве, средний возраст 42 года. Не обнаружено достоверных различий содержания ванадия в крови служащих заводоуправления ОАО ЧМЗ (средний возраст 43 года) по сравнению с контрольной группой. В группе из 14 сталеваров мартеновского, конвертерного участка, а также разлильщиков стали дуплексного цеха (мужчины, средний возраст 40-43 года, стаж работы на производстве от 4 до 23 лет) обнаружено содержание ванадия в крови, в 3 раза превышающее

содержание в контрольной группе. В группе машинистов крана дуплексного цеха 73% составляют женщины, средний возраст 40 - 46 лет, стаж работы от 6 до 25 лет, обнаружено превышение содержания ванадия в 2 раза по сравнению с контрольной группой. На участке ЭМУ у плавильщиков диоксида ванадия концентрация ванадия в крови достигает 0,0089 мкг/мл. В ферросплавном цехе обследованы 46 аппаратчиков химического отделения, 17 женщин работают аппаратчиками осаждения диоксида ванадия пентоксида, средний возраст 36 лет, стаж работы от 6 до 28 лет. Остальные аппаратчики - мужчины, средний возраст 36 лет, стаж работы от 2 до 18 лет. Не обнаружено различий в содержании ванадия в крови у мужчин и женщин в данной группе. Содержание ванадия в крови аппаратчиков химического отделения достоверно превышает в 3 раза содержание в контрольной группе.

## Выводы

Таким образом, при обследовании 9 групп рабочих ОАО ЧМЗ обнаружено достоверное превышение (в 2 - 4 раза) содержания ванадия в крови по сравнению с контрольной группой.

Между содержанием ванадия в воздухе рабочей зоны (11 рабочих мест) и содержанием ванадия в крови работающих установлена прямая корреляционная связь ( $r = 0,7$ ,  $t = 3,2$ ,  $t_{табл} = 2,8$ ,  $p = 0,02$ ). ■

*Гилева О.В., ведущий химик лаборатории методов элементного анализа ФБУН ФНЦ УРЗН Роспотребнадзора, г. Пермь; Адрес для переписки - 614045, г. Пермь, ул. Орджоникидзе, д.82, тел.: 8-906-88-98-512, E-mail:*

## Литература:

1. Руководство ЕМЕП по отбору проб и химическому анализу. М., 2004: 270.
2. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда: Р 2.2.2006-05. Екатеринбург: Урал, 2008: 180.
3. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно - гигиенические требования к воздуху рабочей зоны: ГОСТ 12.1.005-88. М.: Изд-во стандартов, 1988: 75.
4. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргонной плазмой: МУК 4.1.1483-03. М.: Минздрав России, 2003: 29.
5. Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) определяемых веществ в воздухе рабочей зоны: ГН 2.2.5.1313-03. М.: Минздрав России, 2003.