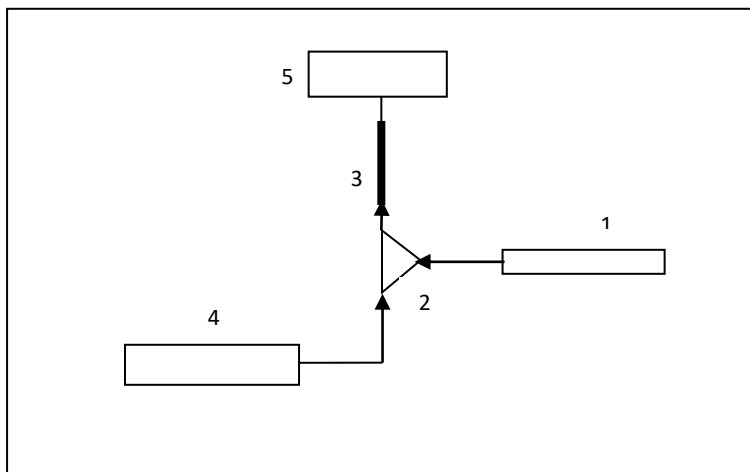


Úvod do problematiky měření Cr⁶⁺ v pracovním ovzduší

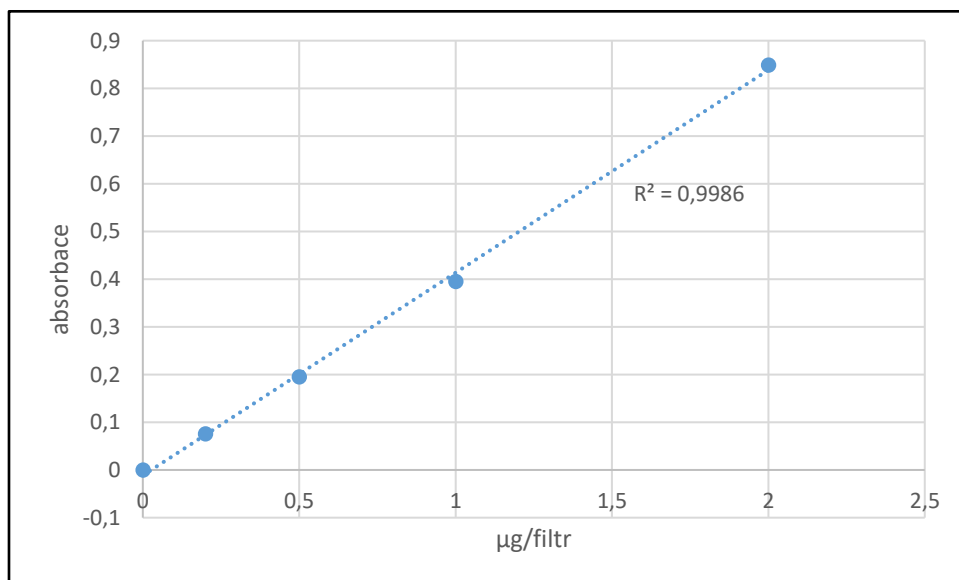
Sloučeniny šestimocného chromu zahrnují poměrně velkou skupinu látek s rozdílnými chemickými vlastnostmi i expozicí na pracovištích, kde se vyskytují. Chrom šestimocný (Cr(VI)) je známý karcinogen a tyto vlastnosti byly prokázány v řadě epidemiologických studií, především orientované na pracovníky v galvanovnách. Jedna z největších studií provedená v Itálii trvající 30 let ukončená začátkem 80. let minulého století jednoznačně přinesla důkazy podložené i měřením o minimálně dvojnásobné incidenci karcinomu plic u italských pracovníků chromoven než u kontrolní skupiny. To vedlo k tomu, že v roce 1980 pracovní skupina IARCu uvedla, že jsou sneseny dostatečné důkazy o respirační karcinogenitě chromu u pracovníků chromoven. Mezi nemaligní respirační účinky sloučenin Cr(VI) patří i vznik dermatid, vředů a perforace nosní přepážky, jak bylo při studiích rovněž zjišťováno. Studie zdravotních rizik, kterou provedla agentura NIOSH v roce 2004, doporučila pro 8hodinovou expozici koncentraci 0,2 µg/m³. Současně ale uvedla, že tuto koncentraci nelze v řadě provozů dosáhnout. V současné době je v EU závazná koncentrace 5µg/m³, která se zdá být, podle výsledků měření dosažitelná. Svědčí o tom fakt, že podle údajů publikovaných OSHA došlo po jejím zavedení v roce 2006 v USA k podstatnému snížení průměrně nalézaných koncentrací Cr(VI). Podílely se na tom nové technologie ve výrobě ale i ve vzduchotechnice. Snižování koncentrace Cr(VI) v ovzduší však není obtížné pro provozy, ale i pro laboratoře, které se zabývají vzorkováním a stanovením této noxy.

V současné době je běžně používanou **analytickou metodou** pro stanovení šestimocného chromu spektrofotometrické stanovení s difenylkarbazidem, který je oxidován Cr(VI) a vytváří s ním následně barevný komplex. K této reakci dochází v prostředí kyseliny sírové. Vzhledem k tomu, že častým požadavkem je stanovit Cr(VI) vedle Cr(III), nelze využít mnohem citlivější metodu pro stanovení chromu, tj. ICP-MS. Existují však postupy oddělení Cr(VI) na kolonce s ionexem a pak po jeho selektivní eluci následné stanovení Cr(VI). Pro tento postup lze doporučit využití kolonek SPE naplněných silným anexem. Na nich je proveden záchyt a pak následně eluce, která může být provedena až před vlastním měřením. Tato metoda se především využívá pro stanovení Cr(VI) ve vodách. Oddělení Cr(VI) je nejlépe a nejefektivněji proveditelné iontovou chromatografií například s využitím kolony IonPacDionex v sestavě tzv. postkolonové derivatizace. Jde celkem o náročnou metodiku, která se musí především vyrovnat s tlaky za kolonou a vůbec s celkovou optimalizací celého postupu. V případě stanovení Cr(VI) v ovzduší je právě tato metoda nejvíce doporučovaná. Důvodem je především její vysoká citlivost, která umožňuje mez stanovitelnosti minimálně 10x nižší než je metoda „manuální“ spektrofotometrie. Zde je nutné podotknout, že v současné době je spektrofotometrická technika, jak ji běžně známe v laboratoři, inovována novými kyvetami, které mohou mít délku až 100 cm. Jde o průtokové cely s dlouhou kapilárou (LCFC), které například využívá firma Skalár ve svých analyzátoch. Uváděná mez stanovitelnosti je 0,1 µg/l.



Obr. 1 Schéma postkolonové derivatizační jednotky
 (1-analytická kolona IC, 2- směšovací komůrka, 3-derivatizační reaktor
 4-derivatizační čerpadlo, 5- spektrofotometrický detektor IC

Pokud využijeme běžného spektrofotometrického stanovení a celý postup je dostatečně optimalizován z hlediska objemů, lze dosáhnout citlivosti, která je doložitelná následující kalibrační křivkou, kde jsou vyneseny hmotnosti Cr(VI), neboť je následně vztahujeme k objemu prosátého vzduchu, tedy na analyzovaný filtr.



Obr. 2 Kalibrační křivka pro stanovení Cr(VI)

Mez stanovitelnosti je 0,2 µg/filtr, což vede při dvouhodinovém odběru při průtoku 2 litry/minutu k mezi stanovitelnosti 0,8 µg/m³. Tento postup vychází z metody NIOSH 7600, takže uváděná mez stanovitelnosti zde byla potvrzena.

Důležitou roli při analýze exponovaných filtrů z hlediska jejich dalšího zpracování je rozpustnost sloučenin šestimocného chromu. Zde je nutné připomenout, že řada sloučenin chromu vykazuje velmi nízkou rozpustnost (například chroman olovnatý, chroman

zinečnatý), u některých byla zjištěna omezená rozpustnost, například chroman strontnatý a pak je zde řada velmi dobře rozpustných sloučenin šestimocného chromu s alkalickými kovy. Proto je důležité vědět, o jaké sloučeniny chromu při jejich analýze se jedná.

K této problematice je nutné provést ještě jednu odbočku k příjmu a chování chromu v organismu. Obecně platí, že z hlediska velmi nízké rozpustnosti sloučenin Cr(III) dochází u nich na rozdíl od rozpustných sloučenin Cr(VI) k rychlému vylučování z organismu. Chrom šestimocný se díky dobré rozpustnosti dokáže penetrovat do erytrocytů ještě před tím, než dojde k jeho redukci uvnitř buňky. Jde o oxidačně redukční pochod, kdy vznikající atomární kyslík může poškodit samotnou DNA. Již v 80. letech se však přišlo na to, že nerozpustné sloučeniny chromu mají vyšší karcinogenní potenciál než nerozpustné. Mechanismus jejich působení není ještě jednoznačně vysvětlen, ale má se za to, že k jejich postupné disociaci dochází již extracelulárně a vznikající iontová forma pak působí v lidském organismu dlouhodoběji a může tedy vykazovat dlouhodoběji i aberace na DNA.

Tyto poznatky byly převzaty do analytiky šestimocného chromu, což se odrazilo v zavedení účinnější **extrakce exponovaných filtrů**. Vládní konference průmyslových hygieniků (ACGIH) vydávající tzv. limitní prahové hodnoty (TLV – Threshold Limit Values) asi pro 700 chemických látek, nastavila jako první tyto limity jak pro sloučeniny Cr(VI) rozpustné, tak nerozpustné na úrovni 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Citovaná norma NIOSH 7600, podle které se většinou v laboratořích postupuje, využívá dva postupy pro extrakci sloučenin chromu - pro rozpustné sloučeniny chromu kyselinu sírovou (těsně před přidáním difenylkarbazidu) a pro nerozpustné sloučeniny chromu extrakční roztok louhu a uhličitanu sodného. Alkalický extrakční roztok umožňuje za horka rozpouštění obou forem. Celý proces by měl být prováděn v inertní atmosféře. Takže pokud chceme selektivně zjistit rozpustnou a nerozpustnou formu, musíme provést postupnou extrakci využitím obou extrakčních roztoků. Následující tabulka, která byla převzata z práce Ashleyho a kolektivu¹ ukazuje, jaké lze dosáhnout výsledky touto postupnou extrakcí:

Tab. 1 Rozpustnost sloučenin při využití postupné extrakce

sloučenina	% rozpustného Cr(VI)	% nerozpustného Cr(VI)
ZnCrO ₄	2,6	97,4
PbCrO ₄	0,7	99,3
SrCrO ₄	11,2	88,8
BaCrO ₄	8,2	91,8

Dalším problémem, který je nutné překonat, je potlačení **interferencí** Fe²⁺, které může být přítomno v aerosolu. Metoda OSHA 215 využívá pro tento účel extrakční roztok obsahující navíc fosfátový pufr odstraňující tuto interferenci, kterou lze, jak je zde navrženo, též úspěšně potlačovat samotným alkalizovaným filtrem. Pro tento účel je využíván buď křemenný nebo PVC filtr, který lze rovněž alkalizovat. Další redukční agens je uhlík obsažený v prachu, aerosol kovů a oxid siřičitý. Metoda anglické HSE (Health and Safety Laboratory)

¹ Evaluation of sequential extraction procedures for soluble and insoluble hexavalent chromium compounds in workplace air samples, J. Environ. Monit., 2009, 11, 318–325

MDHS52/4 uvádí postup pro zjištění interferujících látek přítomných v pracovním ovzduší galvanoven využitím filtru s roztokem Cr(VI) o známé koncentraci bez čerpání vzduchu vystavený prostředí, kde je prováděn odběr ovzduší. Sleduje se možný úbytek známé koncentrace.

Stabilita Cr(VI) je rovněž velmi důležitým aspektem vzorkovacího procesu, který nutně zahrnuje i dopravu vzorků do laboratoře. V metodě OSHA 215 je uveden maximální časový odstup pro provedení analýz – pro svařování maximálně 8 dní, u galvanizace 6 dní. Tyto údaje platí *pro čisté nespikované filtry* (PVC nebo křemenné). V 2. revizi této normy je již jednoznačně nastaven *postup s alkalizovanými křemennými filtry*, u kterých byla pro Cr(VI) zjištěna dlouhodobá stabilita pro dobu minimálně 15 dní. Využití alkalizovaných PVC filtrů je rovněž publikováno v uvedené metodě MDHS52/4, která validovala stabilizaci odebraného aerosolu Cr(VI) na dobu až jednoho měsíce. Zpracování vzorku v laboratoři v případě rozpustného chromanu, je celkem jednoduché – přidání kyseliny sírové a difenylkarbazidu je vzorek připraven k analýze. Shrňme-li obecně podmínky stability Cr(VI) na filtru, je to především zajištění vyššího pH, které jednak inaktivuje Fe(II) a případné jiné iontové formy kovů, a především snižuje redox potenciál Cr(VI) a tím jej stabilizuje. To platí především pro případy, kdy je v aerosolu přítomna i kyselina, například při odběru v galvanovnách (kyslená sírová).

Ještě několik málo **poznámek k odběru**: jak americké postupy OSHA, tak anglické MDHS doporučují vytrít vnitřní prostor vzorkovače (polystyrenové kazety) filtrem zvlhčený slabým roztokem louhu, který je rovněž podroben analýze. V této souvislosti je třeba uvést, že další zdravotně nepříznivou vlastností chromu (v obou jeho mocenstvích) jsou jeho dermální účinky. V odborné literatuře jsou popsány různé formy poškození kůže od iritativní dermatidy po ekzematózní dermatitidu – alergickou reakci. Rovněž je popsána korozivní reakce na nosní přepážce, kdy dochází dokonce k její perforaci. Z tohoto důvodu jsou v odborné literatuře popsány odběry vzorků stíráním plochy alkalizovanými filtry (obecný postup je uveden například v OSHA W-4001 nebo NIOSH 9102). V současné době však neexistuje žádný konsenzus pro interpretaci údajů o odběru vzorků stěrů.

Závěry

Využití alkalizovaných filtrů – buď křemenných nebo PVC - důvod – odstranění interference, stabilizace odebraného Cr(VI)

V případě nespikovaných filtrů (křemenných nebo PVC) je nutné dodržet transportní podmínky a počítat s mírnou ztrátou (asi 10%).

V případě nerozpustných sloučenin Cr(VI) extrakce v alkalickém prostředí za tepla a pokud možno i v inertní atmosféře (teplota 100-130°C, 30 minut u svařování, pro odběry nerozpustných sloučenin až 90 minut)

Zajištění slepých kontrolních vzorků

