

This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

### Die Bestimmung von Vanadium in biologischem Material und Luft 2. Der Aufschluss von biologischem Material, Luftanalysen

W. Pilz<sup>a</sup>; S. Komischke<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Aus dem Institut für klinische Chemie und analytische Chemie der ärztlichen, Leverkusen, Bayerwerk, Deutschland

**To cite this Article** Pilz, W. and Komischke, S.(1972) 'Die Bestimmung von Vanadium in biologischem Material und Luft 2. Der Aufschluss von biologischem Material, Luftanalysen', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1: 4, 275 – 282

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03067317208076379

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03067317208076379>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Die Bestimmung von Vanadium in biologischem Material und Luft

## 2. Der Aufschluss von biologischem Material, Luftanalysen

W. PILZ und S. KOMISCHKE

*Aus dem Institut für klinische Chemie und analytische Chemie der ärztlichen  
Abteilung 5090 Leverkusen-Bayerwerk, Deutschland*

*(Received August 4, 1971)*

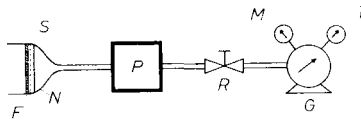
The determination of vanadium in air and biological materials by means of salicylhydroxamic acid has been discussed recently. It is concluded in this second communication with a study of problems inherent in the sample preparation from biological materials and the sampling of air. The method was tested with the analysis of human urine and myocard to which known amounts of vanadium have been added. An apparatus for the treatment of biological materials under a weak vacuum and one for the sampling of air are discussed in detail. The excretion of vanadium in urine under strong exposure conditions, the analysis of body tissues of an exposed person as well as air analysis of fumes from cars and an oil heating system are the examples discussed in this paper.

Die vor kurzem begonnene Beschreibung der Bestimmung von Vanadium in Luft und biologischem Material mit Salicylhydroxamsäure wurde in der 2. Mitteilung mit der Problematik des Probeaufschlusses von biologischem Material und der Probenahme bei Luftproben abgeschlossen. Als Beleganalysen wurden Bestimmungen von menschlichem Urin und menschlichem Myocard, denen gemessene Mengen Vanadium zugesetzt wurden, angeführt. Eine Apparatur zum Aufschluß von biologischem Material unter schwachen Vakuumbedingungen, sowie eine Apparatur zur Probenahme von Luft wird ausführlich beschrieben. Als Beispiele werden die Ausscheidung von Vanadium im Urin bei exponierten Arbeitern, die Analyse von Leichenteilen einer exponierten Person, sowie Luftanalysen von Abgasen einer Ölheizung und Autoabgasen erläutert.

## 1. ALLGEMEINES

Wie bereits erwähnt, dürfte in nächster Zeit dem Nachweis kleiner Mengen von Vanadium bzw. Vanadiumpentoxyd in biologischem Material und in Luft eine erhöhte Bedeutung zukommen.<sup>1</sup>

Der früher von uns beschriebene Aufschluß von biologischem Material<sup>2</sup> wird bei der Anwendung der Methode I.c.<sup>1</sup> problematisch, da er sehr umständlich ist und sich außerdem während des Aufschlusses, bei der vorgeschriebenen Temperatur von 600°C, Polysäuren des Vanadiums bilden, deren Struktur nicht genau bekannt ist. Bei Aufschlußmethoden, bei denen freie Schwefelsäure verwendet wird, bilden sich ähnliche Verbindungen, die



- F* = Glasfaserfilterplatte S&S Nr. 8  $\phi$ 9cm  
*S* = Sinterplatte  
*N* = Nutsche  
*P* = Pumpe  
*R* = Regler  
*G* = Gasuhr  
*M* = Manometer (Torr)  
*T* = Thermometer (°C)

ABBILDUNG 1 Schematische Darstellung der Ansaugapparatur für Luftanalysen.

bei Anwendung der Bestimmung nach I.c.<sup>2</sup> sehr viel höhere Extinktionen ergeben als das Ion des 5-wertigen Vanadiums; die Extinktionen sind oft dreimal so hoch. Deshalb entschlossen wir uns zu einem nassen Aufschluß, wodurch auch die Filtration wegfallen kann. In dem nassen Aufschluß ist keine Schwefelsäure enthalten, es können sich also keine Polysäuren bilden. Die Extinktionen wäßriger Vanadiumlösungen sind von solchen, die aufgeschlossen wurden, nicht zu unterscheiden. Der Verzicht auf eine Filtration ist arbeitserleichternd und in diesem Falle vertretbar, da der Salicylhydroxamsäurevanadiumkomplex mit Pentanol aus dem Reaktionsgemisch extrahiert wird, wobei alle anorganischen Rückstände in der wäßrigen Phase zurückbleiben und bei organischen Substanzen keine Störung beobachtet wurde. Zur Oxydation wurde außer Salpetersäure auch noch Perchlorsäure eingesetzt.

Die häufig beschriebene Gefährlichkeit des Perchlorsäureaufschlusses konnten wir unter den von uns angegebenen Bedingungen nicht bestätigen. In seltenen Fällen sind in dem geschlossenen Reaktionssystem (siehe weiter

unten) vereinzelte Funken aufgetreten, es kam jedoch niemals zu einem explosionsähnlichen Geschehen. Trotzdem sind beim Aufschluß aus Sicherheitsgründen Schutzbrillen zu tragen.

Zur Prüfung der Absorption von Vanadiumpentoxydrauch und Vanadiumpentoxydstaub aus Luft, die toxikologisch offensichtlich unterschiedlich wirken (vgl. l.c.<sup>1</sup>), wurden mehrere Nutschen, die mit den in der Arbeitsvorschrift bezeichneten Glasfaserfiltern belegt waren, hintereinander geschaltet und Luft durchgesaugt. Es zeigte sich, daß bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit bis zu 120 l/Std. sämtliche Vanadium enthaltenden Verbindungen in der 1. Filterplatte enthalten waren, während die Filterplatten der Nutschen 2 und 3 frei von Vanadium waren.

## 2. ARBEITSVORSCHRIFT

### Probenahme

Bei der Durchführung von Luftanalysen verwendet man die in Abb. 1 angegebene Apparatur. "F" ist eine Glasfaserfilterplatte von Schleicher & Schüll Nr. 8 (9 cm  $\phi$ ). Damit kann mit einer relativ hohen Ansauggeschwindigkeit Luft durchgesaugt werden. Es sollten jedoch niemals mehr als max. 120 l/Std. angesaugt werden, da sonst kleine Teile von Vanadiumverbindungen durch das Filter durchschlagen, in die Pumpe gelangen und damit der Analyse verloren gehen. Besonders bei Außenluftmessungen ist auf eine Eichung der Gasuhr, des Manometers und des Thermometers zu achten. Es ist außerdem dringend zu raten, den Wasserdampfpartialdruck der Außenluft zu messen, und damit das Probenvolumen (durchgesaugte Luft) zu korrigieren.

Soll Vanadium im Urin bestimmt werden, raten wir dazu, den gesamten Urin über 24 Stunden zu sammeln, um einen Mittelwert über die Ausscheidung eines Tages zu bekommen. Im allgemeinen genügt es, wenn 10 ml dieses 24 Std. Urins zum Aufschluß eingesetzt werden. Soll Blut analysiert werden, nimmt man frisches Vollblut, wobei darauf zu achten ist, daß bei der Punktion der Vena cubitalis nach Möglichkeit eine Kunststoffspritze verwendet wird. Im allgemeinen setzt man 5–10 ml Vollblut je Aufschluß ein.

Bei Luftanalysen wird das Glasfaserfilter ohne Zerkleinerung in den Aufschluß eingesetzt.

### Reagenzien und Lösungen

Salpetersäure D = 1,40 p.A. Merck

Perchlorsäure D = 1,67 p.A. Riedel De Haen

Salzsäure D = 1,19 p.A. Merck

1 n-NaOH

Eisessig D = 1,050–1,055 p.A. Riedel De Haen

10% ige Lösung von Salicylhydroxamsäure p.A. (vgl. l.c.<sup>1</sup>) in 1 n-NaOH

n-Pentanol-1

### Aufschluss

Das aufzuschließende Material wird in einen Reaktionskolben gefüllt und zunächst mit 5 ml Salzsäure versetzt. Anschließend fügt man je nach Menge des aufzuschließenden Probengutes 10–20 ml konzentrierte Salpetersäure und

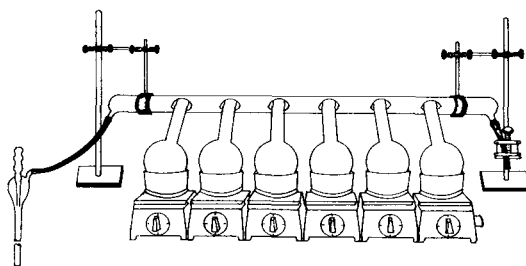


ABBILDUNG 2 Elektrisch beheizte Aufschlußapparatur für biologisches Material.

5 ml Perchlorsäure zu. Der Reaktionskolben wird an die in Abb. 2 skizzierte Apparatur angeschlossen und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein Vakuum von ca 100 mm erzeugt. Dieses Vakuum soll nach Möglichkeit während der gesamten Dauer des Aufschlusses erhalten bleiben. Anschließend wird erhitzt, bis ein weißer bis schwach braun gefärbter Rückstand verbleibt, der trocken sein muß. Sind im Rückstand noch schwarze Anteile vorhanden, fügt man nochmals 10 ml Salpetersäure und 5 ml Perchlorsäure zu und verascht erneut. Durch die Veraschung im schwachen Vakuum wird die Explosionsgefahr praktisch auf Null reduziert. Es ist notwendig, den Aufschluß im Abzug durchzuführen und dabei eine Schutzbrille zu tragen.

Wesentlich für die Richtigkeit der Bestimmung ist ein Aufschluß, der nur die Aufschlußsäuren enthält ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Dieser so gewonnene Wert wird während der späteren Analyse als Leerwert mitgeführt. Der Aufschlußrückstand wird heiß mit 5 ml ca 6 n-HCl aufgenommen, einige Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit NaOH neutralisiert (Auftreten einer schwachen Rosafärbung). Anschließend läßt man über Nacht, mindestens aber 10 Stunden, bei Zimmertemperatur stehen.

**Arbeitsweise**

Man spült die aus dem Aufschluß erhaltene Lösung mit Wasser in einen 250 ml fassenden Meßkolben (mit dem Leerwert wird in gleicher Weise verfahren). Dabei ist es unerheblich, wenn sich flockige Teile, die häufig aus Aufschlüssen von biologischem Material resultieren, nicht lösen. Der nun folgende Analysengang ist aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Anschließend wird mit Wasser auf ca. 200–220 ml aufgefüllt, durchgemischt, 20 ml Pentanol zugesetzt und das Volumen auf 250 ml mit Wasser korrigiert. Man verschließt die Meßkolben und schüttelt von Hand gut durch.

TABELLE 1

Schematische Darstellung der Arbeitsweise

	Meßwert	Leerwert
neutralisierte Probe	max. 200 ml	—
Wasser	—	ca. 100 ml
Natronlauge	10	10
Eisessig	5	5
Reagenzlösung	3	3

Nach dem Öffnen der Meßkolben läßt man ungefähr 10 Min stehen. Die oben liegende Phase wird in Zentrifugenröhrchen abpipettiert, ca 10 Min zentrifugiert (3000 U/Min) und anschließend gegen den Leerwert bei 460 nm gemessen. Je nach optischer Dichte ist eine entsprechende Schichtdicke zu wählen oder die Meßlösung mit Pentanol in definierter Weise zu verdünnen (vgl. l.c.<sup>1</sup>).

**Berechnung**

Das Resultat kann direkt aus der Extinktion nach folgender Gleichung errechnet werden:

$$\text{Ext.} \frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}} \cdot F = \text{Vanadium insgesamt}$$

Der Berechnungsfaktor beträgt  $F = 217$ .

Wurden bei der photometrischen Messung andere Schichtdicken verwendet, oder wurde die Meßlösung verdünnt, muß auf eine 10 mm Schichtdicke entsprechende Extinktion umgerechnet werden. In den meisten Fällen wird man das erhaltene Resultat auf Gramm eingesetztes biologisches

Material bzw. Liter durchgesaugte Luft beziehen. Dabei sind Barometerstand, Temperatur und herrschender Wasserdampfpartialdruck zu berücksichtigen (entsprechende Korrektur).

### Anwendungsbeispiel

Weder menschliches Blut noch menschliches Gewebe enthalten Vanadium in meßbarer Menge. Wir haben daher als Anwendungsbeispiel jeweils 10 ml Urin oder 1 g menschliches Myocard aufgeschlossen, jedoch wurden vor dem

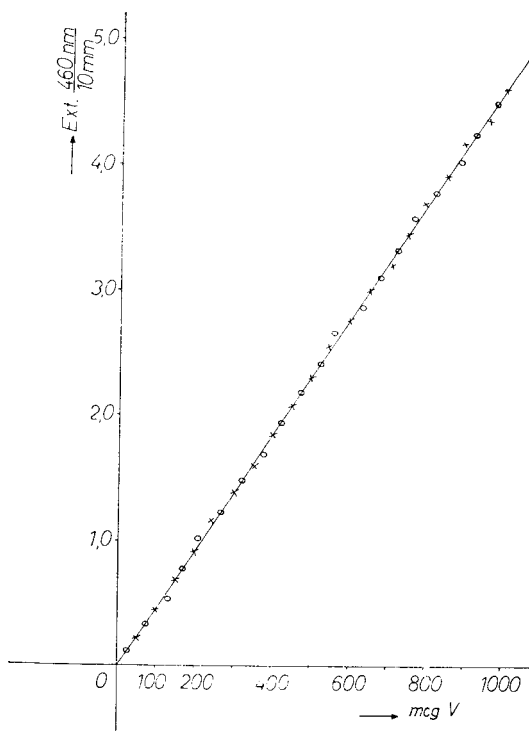


ABBILDUNG 3 Aufschluß von je 10 ml menschlichen Urins (O—O—O) und je 1 g menschlichen Myocards (X—X—X) unter Zusatz gemessener Mengen  $V_2O_5$ .

Gemessener Berechnungsfaktor  $\left( \text{Ext. } \frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}} \cdot F = \text{Vanadium insgesamt} \right)$ :

$$F = 217$$

(Anwendung von Schichtdicken zwischen 1 mm und 50 mm)

Abszisse: zugesetzte Menge Vanadium

Ordinate:  $\text{Ext. } \frac{460 \text{ nm}}{10 \text{ mm}}$

Aufschluß verschiedene Mengen einer Vanadiumpentoxydtiterlösung zugesetzt. Als Meßbereich wählten wir 0–1000 mcg Vanadium. Das Resultat der Untersuchung ist in Abb. 3 graphisch dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß durch den Aufschluß von biologischem Material die Bestimmung von Vanadium nicht gestört wird, und daß außerdem alles eingesetzte Vanadium wiedergefunden wird. (der aus der Kurve errechnete Faktor [Abb. 3] beträgt 217, das ist derselbe Faktor, der auch für wäßrige Vanadatlösungen gefunden wurde, vgl. l.c.<sup>1</sup>).

### 3. PRAKTISCHE ERFAHRUNGEN

Die Methode ist seit längerer Zeit an verschiedenen Stellen im praktischen Einsatz. Wir geben einige Orientierungsdaten aus den dabei gesammelten praktischen Erfahrungen wieder.

#### Körperflüssigkeiten

Urin und Blut von Menschen, die nicht mit Vanadium in Berührung kommen, also nicht exponiert sind, enthalten kein Vanadium. Für ein Screening dieser Art dürfen weder Einwohner von Großstädten, noch Angehörige von Industriebetrieben sowie Anwohner von großen Straßen (Fernstraßen, Autobahnen usw.) mit einbezogen werden. Die Landbevölkerung scheidet weder Vanadium im Urin aus, noch läßt sich bei ihr Vanadium im Blut nachweisen.

#### Betriebsuntersuchungen

Bei Betriebsuntersuchungen von Arbeitern, die mit der Herstellung und Zerkleinerung von Vanadiumpentoxid und schließlich Aufbringen von Vanadiumpentoxid auf  $\text{Fe}_3\text{O}_3$ -Träger beschäftigt waren, konnten wir im Blut ebenfalls kein Vanadium finden. Dagegen war die Ausscheidung von Vanadium im Urin ein sicherer Parameter für die Exponierung der Einzelpersonlichkeit. Die Mengen schwankten zwischen 5 und 50 mcg Vanadium Tagesausscheidung.

#### Untersuchung von Organen

Ein Arbeiter, der Schornsteine von Ölheizungsanlagen zu reinigen hatte, fiel durch die große Einstiegluke in den Schornstein, wobei er sich eine Schädelfraktur zuzog (Todesursache). Nach der Sektion der Leiche wurden uns Blut und Organe zur Vanadiumbestimmung überlassen. Dabei fanden wir folgende Werte:



TABELLE 2

Vanadiumgehalt von Organen nach  $V_2O_5$ —Exponierung

Lunge	304,0 mcg V/g Feuchtgewicht
Leber	162,0 mcg V/g Feuchtgewicht
Niere	173,5 mcg V/g Feuchtgewicht
Blut	61,1 mcg/ml
Milz	520,0 mcg V/g Feuchtgewicht

Aus diesem Beispiel ist ersichtlich, daß Personen, die mit Abgasen und Ablagerungen von Ölheizungen in Kontakt kommen, wie z.B. Schornsteinfeger und Reiniger von Öfen, in denen Erdöl verbrannt wird, in ihren Organen hohe Konzentrationen an Vanadium speichern. Über die physiologischen Folgen ist bisher kaum etwas bekannt, wohl auch deshalb, weil man bisher nicht über die genügenden analytischen Möglichkeiten zur Bestimmung von Vanadium in Organen und biologischem Material verfügte.

### Ölheizungsabgase

Wir untersuchten Abgase eines Kleinkraftwerkes, dessen ausschließlicher Energieträger Heizöl war. Dabei stellte sich heraus, daß noch grobe Rußflocken in dem Rauch vorhanden waren, die sich mühelos nach der in Kapitel 2 beschriebenen Vorschrift aufschließen ließen. Wir fanden in diesem Fall am Kaminrand Werte zwischen 6 und 12 ppm, je nach pro Zeiteinheit verbrannter Ölmenge.

### Autoabgase

Das Auspuffgas eines Kraftfahrzeuges (Otto-Motor, betrieben mit Normal-Benzin) wurde in unmittelbarer Nähe des Auspuffes angesaugt. Dazu wurde die in Abb. 1 beschriebene Apparatur verwendet. Wir fanden in unmittelbarer Nähe des Auspuffstutzens eine Vanadiumkonzentration von 0,1–0,2 ppm. Untersuchungen an Dieselfahrzeugen brachten bedeutend höhere Vanadiumkonzentrationen (zwischen 10 und 15 ppm je nach Einstellung des Motors).

### Literatur

1. W. Pilz, S. Komischke, G. Prior, 1. Mitteilung, diese Z., 1, 47 (1971).
2. W. Pilz, *Mikrochim. Acta* 789 (1958).