

mgr JOLANTA SURGIEWICZ
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Zagrożenia metalami ciężkimi w procesach nakładania powłok antykorozyjnych

Technologie nakładania powłok ochronnych są, dla pracowników tego działu przemysłu, źródłem zagrożenia metalami ciężkimi, wśród których: nikiel, chrom (VI) i kadm oraz ich związki są zaliczane do substancji rakotwórczych. Najbardziej popularnymi procesami galwanicznymi prowadzonymi obecnie w kraju są: chromowanie, niklowanie, cynowanie, kadmowanie i cynkowanie.

Do oznaczania metali oraz ich związków zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy zastosowano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z elektrotermiczną atomizacją i atomizacją w płomieniu, której optymalizacja stanowi podstawę do uzyskania prawidłowego wyniku analitycznego. Oznaczenie stężeń metali i ich związków w powietrzu na stanowiskach pracy w różnych technologiach nakładania powłok ochronnych umożliwi ocenę narażenia pracowników tego działu przemysłu.

Hazards resulting from the use of heavy metals in the coating processes

Coating processes expose workers to danger caused by such heavy metals as nickel, chrome (VI) and cadmium as well as their compounds. These heavy metals and their compounds are classified as carcinogenic substances. At present chromic coating, nickel coating, tinning, cadmium and zinc coating are the most common galvanizing processes in Poland.

Absorption atomic spectrometry (AAS) with electrothermal atomization and atomization in the flame was used to determine metals in workplace air. Optimization of this method is the basis for obtaining correct analytical results. Determination of concentrations of heavy metals and their compounds in workplace air during different technologies of coating processes will make it possible to conduct risk assessment for workers in this branch of industry.

W Polsce na toksyczne działania metali i ich związków narażonych jest kilkaset tysięcy pracowników różnych gałęzi przemysłu maszynowego. Zagrożenie metalami ciężkimi występuje w wielu procesach przemysłowych, jak hutnictwo, produkcja stopów i ich obróbka, nakładanie warstw ochronnych, spawanie, lutowanie. Znaczący udział w statystykach chorób zawodowych stanowią zagrożenia związane z obróbką metali w celu uszlachetnienia powierzchni i ochrony przed korozją.

Nakładanie powierzchni ochronnych ma głównie na celu zabezpieczenie przed czynnikami zewnętrznymi, choć wielokrotnie pełni funkcję zmiany właściwości fizycznych powierzchni, np. odporności na ścieranie, zmiany współczynnika tarcia, poprawy właściwości elektrycznych. Ponadto, powierzchnie uszlachetnia się w celu dekoracyjnym. Najczęściej

jednak, obróbce poddaje się powierzchnie z myślą o połączeniu tych wszystkich właściwości. W związku z tym, sposób prowadzenia procesu nakładania powłok ochronnych jest technologią złożoną i zależną od oczekiwań w stosunku do produktu końcowego. Dokładna analiza związków występujących w prowadzonych procesach pozwala prognozować zawartość szkodliwych substancji chemicznych w środowisku pracy.

W procesach nakładania powłok ochronnych występuje zagrożenie metalami ciężkimi i ich związkami emitowanymi do powietrza na stanowiskach pracy. Pracownicy zatrudnieni przy wykonywaniu takiej pracy są ekspozowani na chrom, nikiel, kadm, cynk, cyna, ołów i ich związki oraz inne związki, np. siarczany, fosforany i cyjanki niezbędne do prowadzenia tego typu procesów. W galwanizerniach najczęściej prowadzonych jest wiele procesów nakładania powłok

równocześnie, a wanny galwaniczne umieszczone są obok siebie, tak więc w powietrzu mogą występować wszystkie stosowane związki. Podstawą oceny narażenia pracowników galwanizerni musi być ilościowe oznaczenie stężeń wszystkich substancji szkodliwych występujących na różnych stanowiskach.

W warunkach, gdzie czas przebywania pracownika na jednym stanowisku jest określany z pewnym przybliżeniem, a powietrze na poszczególnych stanowiskach pracy wzajemnie się przenika, dobrym rozwiązaniem jest stosowanie indywidualnego poboru próbek powietrza. Z tych względów konieczne jest opracowanie uniwersalnego sposobu pobierania próbek powietrza umożliwiającego późniejsze oznaczanie wszystkich zawartych w powietrzu związków. Istotne jest również opracowanie sposobu przeprowadzenia do roztworu związków wyodrębnionych z powietrza, tak aby możliwa była analiza ilościowa. Ważne zagadnienie stanowi stabilizacja uzyskanej próbki i zastosowanie odpowiednich modyfikatorów, w przypadku zastosowania jako metody analitycznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym.

Zagrożenie dla zdrowia powodowane metalami

Chrom, cynk, miedź jako mikroelementy są niezbędne do zachowania prawidłowego metabolizmu organizmu, np. chrom odgrywa istotną rolę w przemianie białek i lipidów, zwłaszcza cholesterolu, wchodzi w skład enzymów, jest również określany mianem „czynnika tolerancji glukozy”. Jednak stężenia metali, większe niż niezbędne, są zawsze dla organizmu ludzkiego szkodliwe. Związki chromu (VI) należą do czynników ra-

kotwórczych. Inne metale, jak: kadm, nikiel, cynk, cyna, ołów zmieniają metabolizm takich pierwiastków niezbędnych do życia człowieka, jak: wapń, żelazo, miedź, mangan, selen. Po kilku latach ekspozycji podstawowym objawem są zaburzenia funkcjonowania układu oddechowego, pokarmowego i nerwowego, a także uszkodzenia nerek i zmiany w układzie kostnym. Niektóre z tych metali, w czasie odległym od narażenia, powodują nowotwory, np. zatok przynosowych i płuc.

Według klasyfikacji Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) nikiel i jego związki, związki chromu sześciowartościowego, kadm i jego nieorganiczne związki zaliczono do grupy 1. – czynników szkodliwych, wobec których istnieją wystarczające dowody działania rakotwórczego dla ludzi [1].

W polskim ustawodawstwie, metale i ich związki o udowodnionym działaniu rakotwórczym, mogące występować w procesach nakładania powłok antykorozyjnych, to obecnie: związki chromu sześciowartościowego – chromiany, dichromiany i tlenek chromu, kadm i jego związki, sole niklu (zał. nr 1 do rozporządzenia ministra zdrowia i opieki społecznej z dnia 11 września 1996 r. w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy (ze zmianami) [2].

W celu określenia skali problemu narażenia na metale, przeprowadzono rozpoznanie dotyczące prowadzonych w kraju procesów technologicznych nakładania powłok ochronnych z zastosowaniem metali i ich związków. Na podstawie ankiety uzyskano informację, że na terenie kraju ponad 600 zakładów przemysłowych stosuje tego typu technologie, w których szacunkowo jest narażonych kilkadziesiąt tysięcy osób. Najczęściej występujące procesy nakładania powłok ochronnych z udziałem metali i ich związków, to procesy galwaniczne:

- chromowanie
- niklowanie
- cynowanie
- kadmowanie
- cynkowanie
- srebrzenie.

W powietrzu na stanowiskach pracy metale występują głównie w postaci związków jako chromiany, siarczany, chlorki, cyjanki, tiocyjaniany i cyniany. Metalom tym towarzyszą zazwyczaj duże stężenia wodorotlenku sodu, potasu lub kwasów nieorganicznych; najczęściej siarkowego, borowego oraz sole sodu, potasu, a także wiele dodatków – związków organicznych i nieorganicznych.

Pobieranie i przygotowanie próbki powietrza do oznaczania metali

Na stanowiskach pracy, gdzie mamy do czynienia z procesami galwanicznymi, w wyniku których występuje mieszanina szkodliwych czynników chemicznych, prawidłowa ocena narażenia zawodowego musi uwzględniać wszystkie związki chemiczne zawarte w powietrzu.

Dlatego, w ramach prowadzonych w CIOP-PIB badań, zostanie opracowany uniwersalny sposób poboru i przygotowania do analizy próbek powietrza pochodzących z wybranych stanowisk nakładania powłok ochronnych, tych które stwarzają największe zagrożenie dla zdrowia człowieka. Ze względu na znaczną liczbę związków, podstawowym zadaniem analitycznym jest zoptymalizowanie sposobu pobierania próbki powietrza w celu uzyskania próbki rzeczywistej, reprezentatywnej dla danego stanowiska i procesu technologicznego. Opracowana metodyka powinna być uniwersalna i pozwalać na zastosowanie jej w wielu badanych technologiach. Próbki powietrza ze stanowisk pracy zawierające metale są zazwyczaj pobierane na filtry nitrocelulozowe lub z włókien szklanych. Polskie znormalizowane metody oznaczania pojedynczych metali i ich związków zalecają pobór próbki na filtry nitrocelulozowe o wielkości porów od 0,6 do 1,5 μm . Próbki należy pobierać z różną prędkością przepływu, różna jest także w odniesieniu do poszczególnych metali i ich związków, objętość całkowita pobieranego powietrza. Nie ma w tym względzie jednolitego podejścia analitycznego. Podobne różnice występują



w sposobie przygotowania roztworu do analizy ilościowej. Jest to ściśle związane ze stosowaną metodą analityczną, granicą wykrywalności i wartością normatywu higienicznego odnoszącą się do danego metalu. Metoda musi bowiem zapewnić możliwość oznaczenia pojedynczego metalu co najmniej na poziomie 1/4 wartości normatywu higienicznego.

Światowe publikacje i znormalizowane sposoby analizy powietrza zawierającego zanieczyszczenia metalami i ich związkami zalecają pobieranie próbek ze stanowisk pracy również na filtry nitrocelulozowe o wielkości porów 0,8 μm [3, 4, 5]. W metodzie OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) dotyczącej oznaczania 32 metali i metaloidów metodą ASA, w przypadku tych filtrów zaleca się stosowanie małych przepływów pobieranego powietrza (nie większych niż 1l/min).

Sprawą bardzo istotną jest opracowanie sposobu przygotowania próbek do analizy, ponieważ ten proces analityczny może być źródłem poważnych błędów. Na proces przygotowania próbek powietrza do analizy instrumentalnej, zawartych na sorbentach stałych lub ciekłych, składają się dwa etapy: mineralizacja i sporządzenie analitu. Podstawowym zadaniem analitycznym jest przeprowadzenie wszystkich czynników szkodliwych do roztworu – najczęściej przez proces odpowiedniej mineralizacji z zastosowaniem stężonych kwasów. Stosowanie mieszanin kwasów daje duże możliwości regulacji temperatury i czasu rozkładu. Niezbędne jest w tym procesie przewidywanie strat niektórych pierwiastków występujących w postaci lotnych związków. Z tych względów mineralizację próbek w niektórych przypadkach należy prowa-

Tabela 1

CHARAKTERYSTYKA TECHNIKI PŁOMIENIOWEJ (F) I ELEKTROTERMICZNEJ ATOMIZACJI (ET) METODY ASA STOSOWANEJ DO OZNACZANIA WYBRANYCH METALI

Metal	Technika ASA	Parametry analityczne			Stężenie char. /masa char.	Przewidywane interferencje	Zalecany modyfikator
		Dł. fali [nm]	Rodzaj płomienia /rodzaj kuwety	Temp. spopielenia /atomizacji [°C]			
Cr	F	357,9	powietrze - acetylen-red. podtlenek azotu - acetylen		0,1 µg/ml 0,5 µg/ml	Fe, Al fosforany	chlerek amonu, Ca, K
	ET		pokrywana pirolitycznie	max. 1100 /2600-2700	1,5 pg	Ca, Co, Fe Mg, Ni, Sr Al, KCl, Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂	Pd i kw. askorbinowy 2 mg/ml, azotan magnezu
Ni	F	232,0	powietrze - acetylen utleniający		0,2 µg/ml	Fe, Cr	–
	ET		pokrywana pirolitycznie	max. 900 /2400-2700	4,8 pg	Cr, Ag	Pd i kw. askorbinowy 2 mg/ml
Cd	F	228,8	powietrze - acetylen utleniający		0,01 µg/ml	krzemionka, chlorki	–
	ET		pokrywana pirolitycznie	max. 300 /1800-1900	0,2 pg	chlorki, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Mg, Mo, Ni, Pd, Pt, Sr, Zr	kw. o-fosforowy (1mg/ml), wodorofosforan amonowy (1mg/ml) Pd (2 mg/ml) i kw. askorbinowy
Sn	F	224,6	powietrze - acetylen-red. podtlenek azotu - acetylen		1,0 µg/ml	kw. mineralne, Cu, Pb, Ni, jon amonowy	–
	ET	286,3	pokrywana pirolitycznie, z platformą pirolityczną	max. 800 /2500-2900	10 pg	chlorki, Cr, Ca H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , stabilizacja próbki	Pd (2 mg/ml), Pd (2 mg/ml) i kw. askorbinowy 2 mg/ml
Cu	F	324,8	powietrze - acetylen utleniający		0,1 µg/ml	Fe, chlorki	–
	ET	327,4	pokrywana pirolitycznie	max. 900 /2300-2600	6,0 pg	Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Li, Sr, SO ₄ PO ₄ , Ca, K, La, Mg, NaCl	Pd (2 mg/ml) i kw. askorbinowy
Zn	F	213,9	powietrze - acetylen utleniający		0,02 µg/ml	Fe, Na, K, Mg, Ca, Sr, Al, La, Ti, Mn	–
	ET		pokrywana pirolitycznie	max. 400 /1900-2000	0,15 pg	chlorki fosforany	–
Ag	F	328,1	powietrze - acetylen utleniający		0,06 µg/ml	Al, kwasy tlenowe	–
	ET		pokrywana pirolitycznie	max. 500 /2000	0,7 pg	konieczna stabilizacja próbki	wodorofosforan amonowy (1%), Pd (2 mg/ml) i kw. askorbinowy

dzic w systemach do mineralizacji, np. mikrofalowych zamkniętych [6]. Etap sporządzenia analitu wiąże się z dostosowaniem składu próbki do metody detekcji i możliwościami metody co do zakre-

su oznaczanych stężeń. Analit musi ponadto wykazywać stabilność chemiczną w czasie i dlatego istnieje konieczność wprowadzenia środków „konserwujących”, np. chemicznych dodatków – sta-

bilizatorów. Mogą one jednocześnie wpływać niekorzystnie na przebieg analizy, np. w czasie oznaczania w kuwecie grafitowej metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) poprzez interferencje ze składnikami oznaczanym. W celu pozbycia się wszelkich interferencji korzystne jest zastosowanie modyfikatorów, których rodzaj i stężenie również musi być ustalone eksperymentalnie w zastosowaniu do konkretnej próbki rzeczywistej, pochodzącej z określonego stanowiska pracy.

Analiza próbek rzeczywistych

Podstawową metodą oznaczania metali i ich związków jest metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) zarówno w wersji płomieniowej, w płomieniu acetylen-powietrze i podtlenek azotu-acetylen, jak i elektrotermicznej atomizacji w piecu grafitowym. Jest to metoda czuła i precyzyjna, wystarczająco selektywna w przypadku zastosowania do atomizacji w płomieniu. Jednak w przypadku zastosowania elektrotermicznej atomizacji, skutki matrycowe lub pochodzące z występowania innych metali niż metal oznaczany są znaczące i muszą być uwzględnione w procesie optymalizacji metody. W tabeli 1. przedstawiono parametry analityczne metody ASA z wykorzystaniem różnych sposobów atomizacji próbki oraz przewidywane interferencje i sposoby ich eliminacji, zaczerpnięte z literatury światowej. Próbka powietrza – rzeczywista, pobrana na filtr i poddana mineralizacji musi być analizowana metodą ASA w optymalnych warunkach analitycznych, szczególnie w przypadku metody elektrotermicznej atomizacji, tzn. z zastosowaniem odpowiednio dobranych do każdego analizowanego metalu, cykliów temperaturowych spopielenia i atomizacji oraz właściwych modyfikatorów. Badania związane z zastosowaniem modyfikatorów i stabilizatorów do próbki rzeczywistej pochodzącej z przemysłu potwierdzają konieczność ich stosowania. W przeciwnym razie uzyskane wyniki pomiarów stężeń metali obciążone są znaczącym błędem. W ta-

Tabela 2
SKUTEK STOSOWANIA MODYFIKATORÓW DO OZNACZANIA CHROMU, NIKLU, KADMU I CYNY, W PRÓBKACH RZECZYWIŚTYCH POCHODZĄCYCH ZE STANOWISK NAKŁADANIA POWŁOK GALWANICZNYCH

Proces atomizacji	Oznaczone stężenie metalu w próbce rzeczywistej, ng/ml			
	Cr	Ni	Ag	Sn
• bez modyfikatora	23,8	38,4	5,6	9,8
• z modyfikatorem – azotanem palladu(II)	26,3	44,4	7,1*	33,7
Wpływ matrycy	10,0%	14,5%	23,4%	109,6%

*z modyfikatorem – fosforanem amonu(I)

beli 2. przedstawiono wpływ modyfikatora na proces atomizacji – zredukowanie interferencji chemicznych za pomocą modyfikatora – azotanu palladu i fosforanu amonu wpływa na wynik oznaczenia niektórych metali. W niektórych przypadkach, np. cyny, można spodziewać się wysokich, nawet powyżej 50-procentowych różnic w wyniku analizy. Bardzo duże znaczenie ma również stabilizacja przeniesionej do roztworu próbki, gdyż w przypadku np. cyny i srebra trwałość próbki jest krótka.

Metodę oznaczania metali w powietrzu na stanowiskach pracy, z wykorzystaniem ASA, przedstawiono w pracach OSHA [3], jednak podział na grupy analizowanych metali pochodzi raczej z podobieństw chemicznych, niż z racji ich wspólnego występowania na danym stanowisku pracy. Obecnie na świecie preferuje się metody analityczne polegające na sekwencyjnym oznaczaniu metali i ich związków w analizie pochodzących z jednej próbki. Sprzyjają temu takie nowe techniki, jak atomowa spektrometria emisyjna z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP–AES) [7]. W Polsce, z powodu wysokiej ceny tego typu aparatury analitycznej, możliwości zastosowania tej metody są ograniczone.

Absorcyjna spektrometria atomowa, jako metoda analityczna, ma wiele zalet. Jest obecnie popularną metodą instrumentalną, stosowaną nie tylko w specjalistycznych laboratoriach, lecz także w placówkach analiz rutynowych, laboratoriach higieny pracy: Państwowej Inspekcji Sanitarnej i laboratoriach zakładowych. Stosując metodę ASA w wersji plo-

mieniowej, oznaczano metale w próbce na poziomie mg/l, co spełnia wymagania dotyczące poziomu stężeń analizowanych metali do oceny narażenia zawodowego. Można także zastosować technikę elektrotermicznej atomizacji tej metody, która pozwala na oznaczanie metali na poziomie ng/l do monitorowania dużo niższych poziomów stężeń oznaczanych składników występujących w powietrzu na stanowiskach pracy przy nakładaniu powłok antykorozyjnych.

Podsumowanie

Metoda oznaczania metali w procesach galwanicznych zostanie wykorzystana do wykonania pomiarów stężeń metali i ich związków w powietrzu na konkretnych, wybranych stanowiskach pracy w innych technologiach. Wyniki analizy powietrza na stanowiskach pracy umożliwią przeprowadzenie oceny narażenia zawodowego na zawarte w powietrzu metale i ich związki. Na tej podstawie będzie można sformułować zalecenia profilaktyczne i organizacyjne zmierzające do poprawy warunków pracy, zgodnie z dyrektywami 98/24/WE, 89/931/EEG, 90/349/EEG, które nakładają na pracodawców obowiązek zapewnienia bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników na stanowiskach pracy.

Publikacja opracowana na podstawie zgromadzonych materiałów i prowadzonych badań w ramach programu wieloletniego pt. „Dostosowywanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej” dofinansowywanego przez Ministerstwo Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej w latach 2002-2004. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy



PIŚMIENNICTWO

- [1] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Man, vol.2 *Some Inorganic and Organometallic Compounds*, Lyon 1993
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 11 września 1996 r. w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki (DzU nr 121, poz. 571, zm. DzU z 2003 r. nr 36, poz. 314)
- [3] OSHA, *Analytical Method Vol. 2, Method ID-121*, Technical Center Salt Lake City, Utah 1991
- [4] Lo F.B., Arai D.K. *Determination by atomic spectrometry of chromium on air sampling filters in the presence of iron*, Am. In. Hygiene Association J. 49 (5)1998, s. 207-212
- [5] Kuo H.W., Lan J.S., Lin T.I. *Concentration and size distribution of airborne hexavalent chromium in electroplating factories*, Am. In. Hygiene Association J. 58 (1)1997, s. 29-32
- [6] Noorbasha N., Meeravali Sunil Jai Kumar, *Comparison of open microwave digestion and digestion by conventional heating for the determination of Cd, Cr, Cu, and Pb in algae using transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem., 366, 2000, s. 313-3
- [7] OSHA, *Analytical Method Vol. 2, Method ID-206*, Technical Center Salt Lake City, Utah, 1991
- [8] Dittrich K. *Atomabsorptionsspektrometrie*, Akademie-Verlag, Berlin 1982
- [9] Price W.J. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption*, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore 1983
- [10] *Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers*, Editor Rothery, Varian Australia Pty Ltd, Mulgrave, Victoria, Australia 1988