

## Hegesztési füstök kémiai analízise

Berlinger Balázs<sup>1</sup> – Náray Miklós<sup>1</sup> – Pallósi József<sup>2</sup> – Záray Gyula<sup>3,4</sup>

**Kulcsszavak:** hegesztési füst, mintavétel, kémiai analízis

**Keywords:** welding fumes, sampling, chemical analysis

### Összefoglalás

Közleményünk rövid áttekintést ad a hegesztési füstök vizsgálatának legfontosabb fogalmairól és elveiről, rávilágítva azon időszerű problémákra, amelyek napjainkban felmerülhetnek a hegesztési füstök kémia elemzésének kapcsán. A cikk külön tárgyalja a mintavételt és az analitikai meghatározások lehetőségeit, mindkét részben gyakorlati példákat is bemutatva az OKK OMFI Kémiai Laboratóriumában folyó hegesztési füstök vizsgálatának köréből. A mintavételi részben olyan – a munkahelyi levegő mintavételeknél általában fontos – fogalmakat tisztázunk, mint a munkahelyi levegő legfontosabb aeroszol frakciói és az általánosan alkalmazott mintavételi stratégiák, majd a mintavételek eszközeit vesszük sorra. Az analitikai részben röviden tárgyaljuk a leggyakrabban alkalmazott mérési technikákat. Végül az elemzési területén végzett legújabb vizsgálatainkat mutatjuk be, melyek során korrózióálló acél (X8CrNi1810) aktív védőgázos ívhegesztése során felszabaduló füstök respirábilis és teljes belélegezhető frakciójában határoztuk meg a teljes és oldható fémtartalmat. Az eredmények azt mutatják, hogy a Mn, Ni és Cr túlnyomórészt a respirábilis frakcióban jelenik meg

### Bevezetés

A hegesztési füstök egészségkárosító hatásai régóta ismertek. Több epidemiológiai tanulmány is megállapította, hogy a hegesztők körében nagyobb számmal fordulnak elő légúti megbetegedések, úgymint: tüdőgyulladás, fémláz, asztma, különböző légzőszervi rákbetegségek. Ugyanakkor a felső és alsó légzőszervi betegségek súlyossága, időtartama és gyakorisága is nagyobb a hegesztőknél, mint a lakosság más csoportjainál [1]. Több szerző a Parkinson kór és más idegrendszeri betegségek hegesztők közötti növekedéséről számolt be [2, 3]. Napjainkban is kiemelkedő feladat a hegesztők egészségének fokozott védelme, ami nemcsak egészségügyi, hanem gazdasági célkitűzés is, hiszen a hegesztés gazdaságosabbá tételében jelentős szerepet játszik a megbetegedések miatt kiesett munkaórák számának hatékony csökkentése [4]. A hegesztés egészségkárosító hatásai közül a legnagyobb veszélyt a különböző mérgező hatású gázok (ózon, nitrogén-oxidok, szén-monoxid) és hegesztési füstök felszabadulása jelenti. A hegesztési füstök kiemelt figyelmet érdemelnek, mivel belélegzésük több ismert toxikus fém együttes expozíciójával járhat. Az expozíció ellenőrzése és csökkentése döntő lépések a hegesztők egészségének

### Summary

**Chemical analysis of welding fumes.** This paper gives a short overview about the principles and definitions of physical and chemical characterization of welding fumes. Sampling and chemical analysis of welding fumes are discussed in two sections presenting some practical examples of experiments performed in the Chemical Laboratory of the Hungarian Institute for Occupational Health. Analytical data of water soluble and the total metal concentrations in welding fumes generated by metal active gas (MAG) welding of corrosion resistant steel (X8CrNi1810) are presented, demonstrating the high rate of Mn, Ni and Cr in the respirable fraction compared to the total inhalable fraction.

<sup>1</sup>Fodor József Országos Közegészségügyi Központ, Országos Munkahigiénés és Foglalkozás-egészségügyi Intézete, H-1450 Budapest Pf. 1740; E-mail: berlingerb@fjokk.hu

<sup>2</sup>Qualitest Lab Kft., H-2400 Dunaújváros, Vasmű tér 1-3.

<sup>3</sup>ELTE TTK, Analitikai Kémiai Tanszék, H-1518 Budapest, Pf. 32

<sup>4</sup>MTA-ELTE Környezetkémiai Kutatócsoport, H-1518 Budapest, Pf. 32

megóvására tett törekvésekben. Ezek legfontosabb eszköze a munkahelyi levegő vizsgálata, mely magában foglalja a mintavételt és az analitikai meghatározást. Közleményünk a hegesztési füstök mintavételének és analitikai kémiai mérésének meghatározó elemeit veszi sorra néhány gyakorlati példát is bemutatva az OKK OMFI Kémiai Laboratóriumában folyó hegesztési füst vizsgálatok köréből.

### A hegesztési füstök mintavétele

A hegesztési füstök mintavétele során ismert térfogatú levegőt szívatunk keresztül egy ismert tömegű szűrőn, amely a *belélegezhető*, vagy a *respirábilis* aeroszol frakció mintavételére kialakított *mintavételi feltét*ben helyezkedik el. A dolgozók expozíciójának meghatározására *személyi* mintavételeket végzünk, amelyeknél a mintavételi feltéteket a dolgozók *légzési zónájában* rögzítjük – amennyiben fejpajzst viselnek azon belülre – úgy, hogy a mintavevő a viselője munkáját ne akadályozza [5].

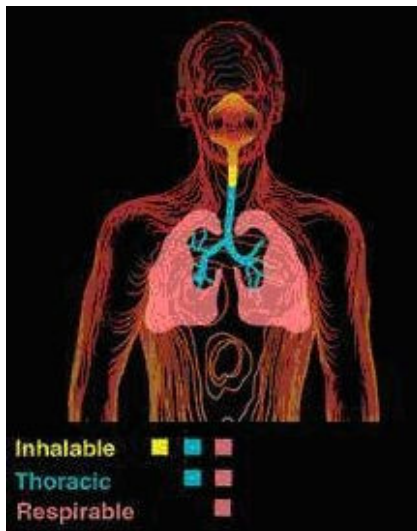
A munkahelyi aeroszokok belélegezhető és respirábilis frakcióját – más, a gyakorlatban ritkábban alkalmazott frakciókkal (pl. thorakális) együtt – az MSZ EN 481 [6] definiálja. A szabvány meghatározása szerint a belélegezhető (vagy inhalábilis) frakció a

## Műszeres analitika

## Analysis with instrument

munkahelyi aeroszoloknak az a tömegfrakciója, amelyet az egyén az orron és szájon át belélegez. A belélegezhető frakció a légmozgás sebességétől, irányától, a légzés gyakoriságától és egyéb tényezőktől (pl. attól, hogy levegővétel az orron és/vagy a szájon át történik-e) függ. A respirábilis frakció megközelítőleg azonos a munkahelyi aeroszolok azon tömegfrakciójával, amely bejut a tüdő alveolusaiba (gázcsereelő tar-

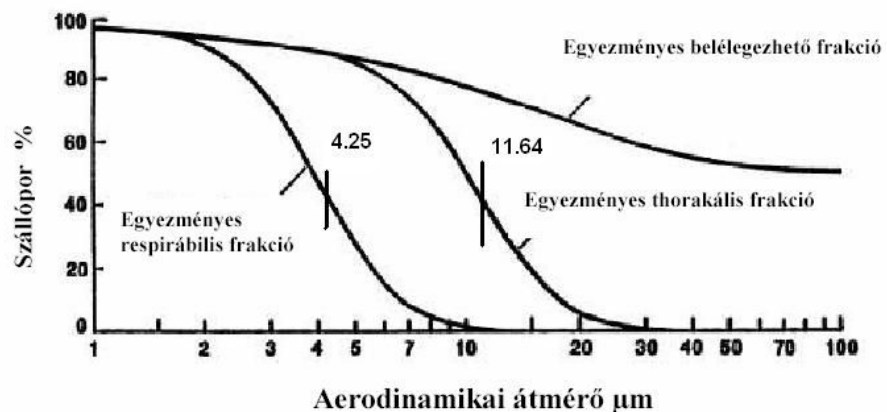
tományába). Bár a legtöbb expozíciós határértéket az inhalábilis frakcióra adják meg, ám a hegesztési füstökben a részecskék többségének az aerodinamikai átmérője 1 µm alatti, tehát a respirábilis frakcióba tartozik [5]. Az aeroszol frakcióknak az emberi légzőrendszeren belüli kiülepedési tartományát, valamint a részecskeméret szerinti eloszlását az 1. és 2. ábra szemlélteti.



**1. ábra.** Az MSZ EN 481 által definiált aeroszol frakciók szemléltetésére szolgáló modell az emberi légző rendszerről

**Figure 1:** Model of the human respiratory system illustrating the aerosol fractions defined by EN 481

A mintavétel helyes kivitelezése szempontjából fontos a légzési zóna meghatározása. Ez általánosságban a munkás arca körüli tér, ahonnan a levegőt veszi. Pontosabb megfogalmazásban az ún. hemiszféra, melyet általában 0,3 m sugarú félgömbként fogadnak el; az emberi arc előtt található, középpontja az orrhoz irányuló vonal középpontjában van; alapja egy olyan sík, amely ezen a vonalon a fej tetejéig ill. a gége síkjáig terjed. Amennyiben a hegesztő fejpajzsot visel, a mintavételi feltétet azon belül kell elhelyezni. De ha erre nincs lehetőség (pl. ha a személyi mintavető jelentős mértékben zavarja a munkavégzést) vagy az elemkoncentrációk háttérszintjét kívánjuk meghatározni, akkor *statikus* (vagy *fix pontos*) mintavételeket is végezhetünk. Az így vett (háttér)minták összetételei általában nem alkalmasak az expozíciós határértékekkel történő összehasonlításra, mert az aeroszolok térbeli eloszlása a munkahelyeken nem egyenletes. Az aerodinamikai hatások következtében a háttérmintavetők nem rendelkeznek ugyanazzal a jellemzőkkel, mint a személyi mintavető, a belélegezhető aeroszol koncentrációját rendszerint alábecsülik. Fix pontos mintavétel esetén a mintavételi fel-



**2. ábra.** Az egyezményes belélegezhető, thorakális és respirábilis frakciók a teljes szállóporra vonatkoztatva, százalékban

**Figure 2:** The inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions referred to the total flying dust

téteket kb. a fej magasságában kell elhelyezni, akadályoktól, friss levegő beáramlástól és erős légmozgástól mentes helyeken.

A mintavételek kivitelezésénél döntő a mintavételi idő és a mintavételi gyakoriság helyes megválasztása. A mintavételt úgy kell tervezni, hogy az a lehető legkisebb befolyással legyen a hegesztő munkavégzésére és a minták a szokásos munkakörülményeket reprezentálják. Rövid időtartamú (15 perc, vagy kevesebb) mintavételekkel mérhetők a csúcskoncentráció [7] értékek. Az átlagos koncentráció [7] meghatározásához a mintavételeket a hegesztési események alatt folyamatosan kell végezni. Az átlagos koncentrációk meghatározásánál szükség szerint cserélhető a szűrő, amennyiben a hegesztési füst koncentrációja olyan nagy, hogy egyetlen szűrőn túl sok anyag halmozódna fel.

Attól függően, hogy az inhalábilis, vagy a respirábilis frakciót kívánjuk mintázni, különböző mintavető készülékek szükségesek. A mintavető rendszerek mindegyike alapvetően egy mintavételi feltétbe helyezett szűrőből és a feltétbe flexibilis csővel csat-

## Műszeres analitika

## Analysis with instrument

lakozó szivattyúból áll, s a mintavétel során a szivattyú segítségével levegőt szivatunk át a szűrőn keresztül.

Az MSZ EN 13205 [8] foglalkozik a lebegő részecskék koncentrációjának mérésére irányuló műszerek, köztük az alkalmazott mintavételi feltételek teljesítményének megállapításával. A különböző aeroszol frakciók mintavételére más-más mintavételi feltét áll rendelkezésre. Az inhalábilis frakció mintavételére legelterjedtebben használt: az ún. sok-bemenetű mintavevő fej, az edinborough-i Munkaegészségügyi Intézet (Institute of Occupational Medicine, rövidítve IOM) mintavételi feltétele és a kúp alakú inhalábilis mintavételi feltét (conical inhalable sampler, CIS). A különböző mintavételi feltételekkel ellátott mintavevő készülékek a fejek eltérő kialakítása következtében mind az alkalmazott szűrő átmérője, mind az átszívott levegő térfogatára tekintetében eltérnek. A sok-bemenetű és az IOM mintavevőkhöz olyan szivattyú szükséges, amely  $2,0 \pm 0,1$  liter/perc egyenletes térfogatáramot biztosít a teljes mintavételi periódus alatt. Ha CIS mintavételi feltétet alkalmazunk nagyobb teljesítményű szivattyúra van szükség, mely  $3,5 \pm 0,1$  liter/perc egyenletes térfogatáram biztosítására képes. Az alkalmazott levegő mintavételi szivattyúknak meg kell felelni az MSZ EN 1232 előírásainak. A három mintavételi feltét közül több kísérlet során is az IOM mintavevő adta a legjobb egyezést az inhalábilis frakcióra vonatkozó MSZ EN 481 irányérték specifikációjával a munkahelyi körülmények széles tartományában, ennek következtében előnyben részesítik ezt a típust a munkahelyi levegő mintavételek során. Különös elővigyázatosságra van szükség, amennyiben a sok-bemenetű vagy CIS mintavételi feltétet használjuk, annak érdekében, hogy megelőzzük a személyi expozíció alul- vagy felülbecslését [9], ugyanakkor előfordulhat, hogy bizonyos körülmények között ezeknek a feltételeknek az alkalmazása több előnnyel járhat. A respirábilis frakciót általában ciklonos előleválasztót tartalmazó mintavételi feltéttel gyűjtjük. Legelterjedtebben a Higgins–Dewell-féle (HD) ciklon típust használják, amelyhez  $2,2 \pm 0,1$  liter/perc egyenletes térfogatáramot biztosító szivattyút kell csatlakoztatni. Újabban olyan mintavételi feltételeket is kifejlesztettek, amelyek a hegesztési füstök respirábilis és inhalábilis frakciójának együttes mintavételére alkalmasak [10]. Ezekben a fejekben a hagyományos ciklon helyett egy porózus poliuretán hab (PUF) szolgál a részecskék elválasztására. A szűrőn és a habban lévő részecskék képezik az inhalábilis frakciót, míg a szűrőn lévő részecskék a respirábilis frakciót. A módszer nagy előnye, hogy a hab külön kezelhető, az általa „megfogott” részecskék külön mérhetők. Ez azért fontos, mert különböző munkafázisok során más-más méretű részecskék képződnek; míg a hegesztés során döntően  $1 \mu\text{m}$  alatti átmérőjűek, addig a köszörlésnél és más befejező műveleteknél a részecskék átmérője már túlnyomórészt  $10 \mu\text{m}$  feletti.

Laboratóriumunk a fenti mintavételi feltételek közül a CIS, az IOM és a HD ciklonnal ellátott respirábilis mintavevőkkel rendelkezik. Mivel a kétféle inhalábilis aeroszol mintavevő használatának előnyei és hátrányai eltérőek, ezért kézenfekvő volt az IOM és a CIS mintavételi fej összehasonlítása a hegesztési füstök vizsgálatában. Az összehasonlításokhoz két hegesztőüzemben gyűjtöttünk mintákat. Fix pontos mintavétellel, több mintavételi helyen párhuzamosan mintáztunk a kétféle mintavételi feltéttel. A mintavételt követően meghatároztuk a szűrőkön található füstminták tömegét, majd a feltárást követően, induktív csatolású plazma atomemissziós (ICP-AES) módszerrel megmértük azok teljes fémtartalmát. A szűrőkön mért fémkoncentráció értékeket ( $\mu\text{g}/\text{szűrő}$ ,  $\text{mg}/\text{szűrő}$ ) elosztottuk a mintavételkor átszívott levegő térfogatával, így megkaptuk a különböző mintavételi feltételekkel meghatározott munkahelyi levegő-fémkoncentrációkat ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ). A gravimetriás meghatározásokra és az öt vizsgált fém koncentrációjára vonatkozóan 11 db CIS/IOM arányt vetettünk egybe. A statisztikai értékelés nem mutatott szignifikáns különbséget a tömeg szerinti meghatározások, a króm-, a nikkel-, a kobalt- és a mangánkoncentrációk esetében, míg a vaskoncentrációknál ez a különbség szignifikánsnak bizonyult. Ez utóbbi valószínűleg annak a következménye, hogy a felszabaduló vas a munkahelyi aeroszolban kevésbé egyenletesen oszlik el. Az eredmények alapján mégis megállapítható, hogy a CIS és IOM mintavételi feltételek a gyakorlatban egyenértékűen használhatók a hegesztési füstök inhalábilis aeroszol frakciójának mintavételére.

A hegesztési füstök mintavételhez alkalmazott szűrők átmérőjét mindig az alkalmazott mintavételi feltét típusa határozza meg, míg anyagának a kiválasztását a mintavétel célja dönti el. Ha a hegesztési füst mintavételénél a dolgozó környezetében mérhető aeroszol-koncentrációt kívánjuk meghatározni a szűrő tömegváltozása alapján, akkor legelőnyösebb kvarc-, vagy üvegszálal szűrők alkalmazása, mert ezekre kevésbé jellemző a nedvesség megkötése miatti tömegnövekedés, mint a cellulóz-észter szűrőknél; vagy az elektromos feltöltődés, mint a PVC és teflon szűrők esetében. Ha az aeroszolban jelenlévő fémek koncentrációjának mérése a cél, akkor olyan szűrőt kell alkalmazni, amely a mérendő fémekből elhanyagolható mennyiségeket tartalmaz szennyezőként, ill. a későbbi analitikai elemzéshez szükséges minta-előkészítés során könnyen kezelhető (pl. a fémek oldatba vitele során teljesen elroncsolható).

### A hegesztési füstök analitikai meghatározásának lehetőségei

A hegesztési füstökben jelenlévő fémek teljes mennyiségét általában a minták oxidatív feltáráásával nyert oldatokból határozzák meg láng és grafitkemen-cés atomabszorpciós spektrometria (FAAS, GFAAS), ICP-AES és induktív csatolású plazma tömeg-

spektrometria (ICP-MS) felhasználásával. Ezen elemzési módszerek gyakorlatilag egyformán alkalmasak a meghatározások elvégzésére, alkalmazásukat mindig a rendelkezésre álló mérőműszer ill. a mérni kívánt fémek koncentrációja szabja meg. Hangsúlyozandó azonban, hogy a minta vagy a minta és a szűrő együttes, maradéktalan oldatba vitele meghatározó lépés az analitikai kémiai vizsgálat egésze szempontjából.

Ezért számos feltárási módszert vizsgáltak és hasonlítottak össze a kutatók [11, 12], melyek eredményeképpen napjainkban olyan nemzetközi szabványok [13] állnak rendelkezésre, melyek több lehetőséget kínálnak a vizsgálni kívánt hegesztési füstök hatékony feltáráására. Néhány általánosan alkalmazott feltárási eljárást és eszközt mutat be az 1. táblázat.

A hegesztési füst mintázásához használt szűrő anyaga	Feltárási elegy	Feltáráshoz alkalmazott eszköz
kvarc szál	HNO <sub>3</sub> – HF	Ultrahangos fürdő
kevert cellulóz észter	HNO <sub>3</sub> – HClO <sub>4</sub> – HF	Zárt mikrohullámú feltárási berendezés
kevert cellulóz észter	HNO <sub>3</sub> – HClO <sub>4</sub> – HCl	Melegítőlap
kevert cellulóz észter	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – HCl	Melegítőlap
kevert cellulóz észter	HNO <sub>3</sub>	Zárt mikrohullámú feltárási berendezés
kevert cellulóz észter	HNO <sub>3</sub> – HF	Zárt mikrohullámú feltárási berendezés
kevert cellulóz észter	HNO <sub>3</sub> – HClO <sub>4</sub>	Melegítőlap

**1. táblázat.** A hegesztési füstök feltárási eljárásánál általánosan alkalmazott feltárási elegyek és eszközök a teljes fémtartalom oldatból történő meghatározásához

**Table 1:** Acid mixtures and tools generally applied for digestion of welding fume samples for the determination of the total amount of metals

A hegesztési füstök teljes fémtartalmának roncsolásmentes meghatározására a röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) az egyik legalkalmasabb mérési technika. Míg a fentiekben említett módszereknél a hegesztés során felszabaduló fémek oldatba vitele, addig az XRF elemzésnél a kalibráció jelenti a legnagyobb kihívást az analitikus számára. A probléma megoldására több lehetőség is kínálkozik. A munkahelyi aeroszolok XRF vizsgálatában viszonylag elterjedten alkalmaznak jól kidolgozott kalibrációs módszereket, de ezek egyrészt túl költségesek, másrészt egy részük korántsem mondható tökéletesnek a minta mátrix-illesztése szempontjából. A fémek és félfémek munkahelyi aeroszolókból történő meghatározására kidolgozott MDHS 91 angol szabvány olyan kalibrációs módszert ír le, melynek során a mérni kívánt fémek vegyületeinek keverékéből az e célra kialakított aeroszol generátorral képeznek füstöt, melyet aztán előre lemért tömegű membránszűrőkön szívatnak keresztül a megfelelő mintavételi előírások szerint [14]. A szűrőkre rakódott füst tömegéből és a porkeve-

rék összetételéből pontosan kiszámítható a szűrőkön lévő fémek mennyisége. A pontosság egyik meghatározója a tömegmérés bizonytalansága. A szabvány a módszer ellenőrzésére épp az ICP-AES, AAS és ICP-MS technikákat ajánlja, így a feltárási eljárás még ez esetben sem kerülhető el teljesen, ugyanakkor nem jelent akkora problémát, hisz pontosan ismerjük azokat a vegyületeket, amelyekből a porkeveréket összeállítottuk; szemben a vizsgálni kívánt aeroszol mintával. Így felmerülhet a kérdés, hogy valóban megfelelő volt-e a mátrix illesztése. Más módon kivitelezhető módszert írt le Foster [15], amelyben az aeroszolt ultrahangos porlasztóval hozták létre a vizsgálni kívánt fémek megfelelő vegyületeinek oldatából. Az aeroszolt 114 db mintavételi fej elhelyezésére alkalmas Sputnik mintavetelővel mintázták, így lehetőség volt több, elvileg teljesen megegyező összetételű minta gyűjtésére. A párhuzamosok közül néhányat feltárási és ICP-AES módszerrel elemezve jutottak információhoz a többi minta elemi összetételéről, melyeket aztán az XRF kalibrációjához használtak. A második módszernél

## Műszeres analitika

## Analysis with instrument

ugyanúgy felmerül a nagy költség és a mátrix-illesztés megfelelőségének kérdése.

A különböző típusú hegesztési füstökkel kapcsolatos jártassági vizsgálatok tapasztalatai (pl. Workplace Analysis Scheme for Proficiency, Health and Safety Laboratory, Sheffield, Egyesült Királyság) azt mutatják, hogy a résztvevő laboratóriumokban alkalmazott feltárási eljárások nagyon különbözőek, s velük 60-100%-os visszanyerés érhető el a kiadott hegesztési minta típusától és az adott laboratóriumtól függően. A jártassági vizsgálatok azt is igazolták, hogy a feltárási nélküli XRF módszer általában jobb eredményeket szolgáltat. Mivel az XRF elemzés által kínált előnyöket a laboratóriumunkban végzett hegesztési füst vizsgálatok során is szerettük volna kihasználni, olyan módszert kívántunk kidolgozni, amivel nagyobb anyagi ráfordítás nélkül, a lehető legjobb

mátrix-illesztéssel megvalósítható a füst-minták fém-tartalmának XRF meghatározása. Felmerült annak a lehetősége, hogy a vizsgálandó hegesztési füst-minták közül néhányat a szűrőn lévő aeroszol tömege alapján kiválasztva kalibrációt készítsünk az XRF vizsgálathoz. A kalibrációs pontok analitikai jeleinek felvétele után a kiválasztott mintákat feltárva és ICP-AES technikával megmérve, a kapott koncentrációértékek beilleszthetők az XRF kalibrációba. Kísérleteink során a hegesztési füst-minták Fe-, Mn-, Cr- és Ni-tartalmát határoztuk meg a kétféle technikával, az XRF módszernél a leírt kalibrációt alkalmazva. A két módszer között 20%-nál nem volt nagyobb relatív eltérés (ld. 2. táblázat). Az XRF módszer fejlesztését tovább folytatjuk, remélve, hogy annak kisebb módosításaival nagyobb egyezés is elérhető a két mérés-technika között.

Minta	Cr		Fe		Mn		Ni	
	Konc. ICP µg/szűrő	Relatív eltérés %	Konc. ICP µg/szűrő	Relatív eltérés %	Konc. ICP µg/szűrő	Relatív eltérés %	Konc. ICP µg/szűrő	Relatív eltérés %
1.	3,9	6,5	56,8	16,5	10,9	7,9	1,4	4,6
2.	12,5	18,4	60,8	18,3	11,3	11,3	4,9	9,3
3.	13,1	16,4	91,8	6,5	15,3	6,3	5,5	1,7
4.	34,9	13,9	141	15,3	27,5	10,0	13,2	14,6
5.	46,5	-2,3	193	7,0	30,6	7,2	20,0	11,3
6.	46,9	10,5	210	8,5	35,6	4,7	21,3	11,0
7.	61,0	9,3	225	11,0	44,0	7,2	21,6	1,3
8.	65,3	13,5	234	-0,6	48,6	0,5	23,7	10,7
9.	77,3	-3,2	282	4,1	53,7	10,8	27,0	14,8
10.	81,3	10,1	378	2,9	59,9	5,8	34,4	6,3
11.	83,1	7,6	427	-5,1	65,6	1,5	35,5	4,4
12.	137	-6,3	464	-4,6	86,5	-1,0	61,4	-0,7

**2. táblázat.** Az ICP-AES módszerrel nyert koncentráció adatok és az ezektől való eltérés az XRF módszer alkalmazásánál

**Table 2:** Comparison of analytical data obtained by ICP-AES and XRF methods

A hegesztési füstök teljes fémtartalmának meghatározása mellett – hasonlóan az analitika más területeihez – egyre fontosabbá válik a füstökben előforduló fémek kémiai formáinak (speciéseinek) azonosítása. A Cr(VI) vegyületek karcinogén hatását korán felismerve, azokat már a 80-as évek elején külön is meghatározták a hegesztési füstökből [16, 17, 18]. Azóta több szabványt dolgoztak ki a Cr(VI) mérésére munkahelyi aeroszolokból. Ezek a Cr(VI) vegyületek megfelelő extraháló szerrel (pl.: 0,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> az oldható kromátok és krómsav esetében) végzett kioldását követő ionkromatográfiás [19], vagy spektrofotometriás vizsgálatokon alapulnak [20, 21]. Acélok esetében a hegesztési füstben a krómon (és a vason) kívül még nagy mennyiségben lehet jelen a mangán és a nikkell is. A mangán – bár nem jellemző ötvözője a legtöbb hegesztett acélnak – alacsony forráspontja miatt könnyebben párolog a hegesztési folyamatok során, így a többi fémhez viszonyítva jelentősen felgyűlik a hegesztési füstben. A nikkell az ötvözött acélok hegesztése során szabadulhat fel nagyobb mennyiségben. A mindig megjelenő vas a többi, toxikus fémhez viszonyítva nem jelent akkora egészségügyi kockázatot. A mangán és nikkell speciációjának vizsgálatára a szekvens kioldásos módszerek jelenthetik a legegyszerűbb megoldást. Oller és munkatársai nikkell speciések városi aeroszolokból történő kioldására dolgoztak ki módszert [22], míg Thomassen és munkatársai a mangán speciációját vizsgálták munkahelyi aeroszolokban szekvens kioldási eljárás al-

kalmazásával [23]. Ezek a kísérletek előremutatóak a speciációs vizsgálatok terén a hegesztési füstök esetében is. Érdemes külön megemlíteni az „oldható” fémvegyületeket, melyek desztillált vizes, ammónium-citrátos vagy nátrium/ammónium-acetátos kioldást követően határozható meg. Ezeket a vizsgálatokat a mintavételt követő lehető legrövidebb időn belül el kell végezni, mert az „oldható fémtartalom” az idővel nagyon gyorsan változik. A hegesztési füstök pontos kémiai összetételének megállapítására számos nagyműszeres technika is rendelkezésre áll. Az aeroszol vizsgálatokban már alkalmazzák a röntgenabszorpciós finomszerkezet (XAFS) meghatározást, a kristályos vegyületek azonosítására a röntgendiffrakciós (XRD) módszert, egyedi részecskék vizsgálatára a pásztázó elektronmikroszkópot (SEM). Szintén alkalmazhatók – bár inkább csak egyedi részecskék jellemzésére – az Auger elektron spektrometria (AES) a Mössbauer spektrometria, a mikro IR és Raman spektrometria és a röntgen fotoelektron spektrometria (XPS) [24].

A hegesztési füstök viselkedésének megértése, tulajdonságainak tanulmányozása nem nélkülözheti a füstök ultrafinom aeroszol-frakcióinak (aerodinamikai átmérő < 100 nm) vizsgálatát, tekintettel arra, hogy a hegesztésnél keletkező füstökből nagymértékben képződhetnek különböző típusú ultrafinom-frakciók [25] (3. táblázat). Ezen frakciók mintavételére a műszeres technika napjainkban még fejlesztés alatt áll.

Részecskeátmérő, µm	< 0,2	< 0,4	< 0,6	< 0,8	<1,0	≥ 1,0
Részecskeszám	800	251	9	0	1	2
Részecskeszám eloszlás, %	75,3	23,6	0,9	0	0,1	0,2
Tömegeloszlás, % (∅ < 1 µm)	16,8	46,7	8,2	0	28,1	-
Felületeloszlás, % (∅ < 1 µm)	42,3	49,3	6,2	0	2,2	-
Tömegeloszlás, % (teljes tömeg)	15,9	38,7	7,5	0	8,2	29,7

**3. táblázat.** A részecskék méret szerinti eloszlása a hegesztési füstben (erősen ötvözött Cr-Ni hegesztőanyag),

forrás: AWS (Amerikai Hegesztési Társaság) tanulmány

**Table 3:** Particle size distribution in the welding fume (high alloyed Cr-Ni consumable),

source: AWS (American Welding Society) study

A hegesztési füstökben döntő részben jelenlévő, 1 µm alatti aerodinamikai átmérőjű részecskék a respirábilis aeroszol frakció mintavételének fontosságára hívják fel a figyelmet, mivel feltételezhető, hogy ezek – különösen a nagyobb részecskéktől elválasztva – más fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezt a feltételezést erősítik meg laboratóriumunk legújabb kutatásai, melyek során a hegesztési füstökben megjelenő fémek eloszlását vizsgáltuk a respirábilis és inhalábilis frakciók között. A hegesztési füst-mintákat egy olyan hegesztőüzemben gyűjtöttük, ahol aktív védőgázos fogyóelektródás ívhegesztéssel rozsdamentes acélt (X8CrNi1810) hegesztettek. Fix-pontos mintavételi eljárást alkalmaztunk, a mintázások időtartama átlagosan 30 perc volt. A belélegezhető aeroszolt IOM és CIS mintavételi fejekkel, míg a respirábilis aeroszolt HD ciklonos mintavételi feltételekkel gyűjtöttük. Minden esetben párhuzamosan mintáztuk a kétféle frakciót, hogy az eredmények összevethetőek legyenek. A mintavételi fejeket úgy helyeztük

el, hogy azok a lehető legközelebb legyenek a hegesztési füst keletkezéséhez, így azok távolsága a forrástól általában nem haladta meg az 1 métert. A minták előkészítéséhez többféle kioldást, ill. teljes feltárást alkalmaztunk. A „vízoldható” fémtartalmat 37 °C-on, 60 percig tartó 0,01 M ammónium-acetátos kioldás [13], a Cr(VI) tartalmat 0,5 N-os kénsavval történő extrakció [20], míg a teljes fémtartalmat 2 cm<sup>3</sup> cc. HNO<sub>3</sub> ill. 1 cm<sup>3</sup> cc. HF elegyével mikrohullámú roncsolás [13] után mértük meg. A „vízoldható” Cr, Mn és Ni vizsgálatát ICP-MS módszerrel végeztük el; a Cr(VI)-tartalmat spektrofotometriás, míg a minták összes Cr-, Mn-, Ni- és Fe-tartalmát ICP-AES módszerrel [26] határoztuk meg. A kapott eredményekből a szűrőkön átszívott levegőtérfogatok segítségével minden mintavevőre kiszámítottuk a vizsgát komponensek koncentrációját a munkahely levegőjében. A két frakcióra – a párhuzamosan vett minták esetén – meghatározott értékeket összehasonlítottuk. A legfontosabb eredményeket a 4. táblázat szemlélteti.

	Respirábilis / inhalábilis arány (%)			
	Cr	Mn	Ni	Fe
<b>„Vízoldható” fémtartalom</b>				
<b>Átlag (n = 20)</b>	60,1	96,7	89,7	*
<b>SD</b>	17,3	12,0	14,0	
<b>RSD (%)</b>	28,7	12,4	15,6	
<b>Medián</b>	54,6	96,8	94,1	
	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>
<b>Összes fémtartalom</b>				
<b>Átlag (n = 24)</b>	77,3	94,0	66,6	64,4
<b>SD</b>	10,9	15,6	11,8	10,9
<b>RSD (%)</b>	14,1	16,6	17,7	16,9
<b>Medián</b>	79,9	95,6	70,8	66,5
	<b>Cr(VI)</b>			
<b>Cr(VI)</b>				
<b>Átlag (n = 18)</b>	162,3			
<b>SD</b>	57,8			
<b>RSD (%)</b>	35,6			
<b>Medián</b>	154,8			

\* Az összes mért koncentráció kisebb volt, mint 20 µg/l (az ICP-MS módszer meghatározási határa)

**4. táblázat.** A „vízoldható” és összes fémtartalom, ill. a Cr(VI) megoszlása a belélegezhető és a respirábilis aeroszol frakciók között

**Table 4:** Distribution of „water soluble” metal components, total amount of metals and Cr(VI) between the respirable and inhalable aerosol fractions

## Műszeres analitika

## Analysis with instrument

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgált hegesztési füstben minden vizsgált fém túlnyomó részben a respirábilis aeroszol frakcióban volt jelen. A „vízoldható” és teljes mangántartalom eloszlása hasonlóan alakult a két frakció között, míg a Cr és Ni eloszlásaiban adódott kisebb eltérés. A legfontosabb eredmény a Cr(VI) eloszlására kapott érték, ami viszonylag nagy (főként a mintavétel mérési bizonytalanságából adódó) szórása ellenére bizonyítja, hogy a respirábilis frakció több, az alkalmazott módszerrel meghatározható Cr(VI)-vegyületet tartalmaz, mint a belélegezhető frakció. Ez a tapasztalat nem volt előre várható, figyelembe véve, hogy a respirábilis frakció része az inhalábilis frakciónak [6].

## Irodalomjegyzék

- [1] J. D. McNeilly, M. R. Heal, I. J. Beverland, A. Howe, M. D. Gibson, L. R. Hibbs, W. MacNee, K. Donaldson: *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2004, **196**, 95-107
- [2] C. M. Fored, J. P. Fryzek, L. Brandt, G. Nise, B. Sjögren, J. K. McLaughlin, W. J. Blot, A. Ekborn: *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 2006, **63**, 135-140
- [3] V. -E. Spiegel-Ciobanu: *Welding and Cutting*, 2006, **5(2)**, 106-111
- [4] [www.econweld.com](http://www.econweld.com)
- [5] ISO 10882-1:2001 Health and safety in welding and allied processes – sampling of airborne particles and gases in the operator's breathing zone – Sampling of airborne particles
- [6] MSZ EN 481:1994 Munkahelyi levegő. A szállópor-mérés szemcseméret-frakcióinak meghatározása
- [7] A munkahelyek kémiai biztonságáról szóló 25/2000. (IX.30.) EüM-SZCSM együttes rendelet
- [8] MSZ EN 13205:2002 Munkahelyi levegő. Az aeroszol-koncentrációt mérő műszerek teljesítőképességének becslése
- [9] MHDS 14/3 General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable and inhalable dust, 2000
- [10] K. Y. K Chung, R. J. Aitken, D. R. Bradley: *The Annals of Occupational Hygiene*, 1997, **41(3)**, 355-372
- [11] L. M. Jalkanen, E. K. Häsänen: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, **11**, 365-369
- [12] O. T. Butler, A. Howe: *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, **1**, 23-32
- [13] ISO 15202-1:2000 Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – Part 2: Sample preparation
- [14] MDHS 91 Metals and metalloids in workplace air by X-ray fluorescence spectrometry, 1998
- [15] R. D. Foster: *X-ray Spectrometry*, 2000, **29**, 467-474
- [16] J. Moreton, J. Bettelley, H. Mathers, R. W. Perry, D. B. Ratcliffe, L. Svensson: *Annals of Occupational Hygiene*, 1983, **27(2)**, 137-156
- [17] G. Blomquist, C. A. Nilsson, O. Nygren: *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 1983, **9**, 489-495
- [18] C. N. Gray, A. Goldstone, P. R. M. Dare, P. J. Hewitt: *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1983, **44(6)**, 384-388
- [19] ISO/DIS 16740 Workplace air – Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter, 2002
- [20] NIOSH 7600 Chromium, hexavalent, 1994
- [21] MDHS 52/3 Hexavalent chromium in chromium plating mists, 1998
- [22] D. G. Ellingsen, S. M. Hetland, Y. Thomassen: *Journal of Environmental Monitoring* 2003, **5**, 84-90
- [23] A. Oller, H. Bates: *Journal of Environmental Monitoring* 2003, **5**, 56N-61N
- [24] H. M. Ortner, B. L. W. Hoflich, Y. Thomassen, M. Wentzel, B. Zelenka: *Chemia Analityczna*, 2005, **50(1)**, 199-221
- [25] V. – E. Spiegel Ciobanu: Ultrafine particles created by welding and allied processes, BIA-report 7/2003e
- [26] ISO 15202-1:2000 Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – Part 3: Analysis

\*\*\*

A főszerkesztő a téma iránt érdeklődők figyelmébe ajánlja az új *ISO 15011:2006; Egészség és biztonság a hegesztési és rokon folyamatokban. Füst és gázok mintavételének laboratóriumi módszerei* című szabványt.