

### Fémek oldhatóságának kérdése hegesztési füst vizsgálatokban

#### A study of metal solubility in welding fumes

Berlinger Balázs<sup>1,2</sup> – Tumbász Márton<sup>1</sup> – Náray Miklós<sup>1</sup>

**Kulcsszavak:** hegesztési füst, oldhatóság, fémek

**Keywords:** welding fume, solubility, metals

#### Összefoglalás

Több munkahelyi levegő vizsgálatával foglalkozó nemzetközi szabvány tesz ajánlást a munkahelyi aeroszolok oldható fémfrakciójának meghatározására. Elsősorban az oldás körülményeinek (oldószer típusa; oldás hőmérséklete és időtartama; keverés, rázás, ultrahang alkalmazása) van döntő hatása a kioldott fémvegyületek mennyiségére, míg az analitikai módszer megválasztása sokkal kisebb jelentőségű. Kutatásaink során a fenti paraméterek közül, az oldószer minőségének, ill. a mintavétel és minta-előkészítés között eltelt idő hosszúságának a hatását vizsgáltuk bevont elektrodás kézi ívhegesztés során keletkező hegesztési füstökben megjelenő fémek oldhatóságára. Az oldott króm esetén azt is meghatároztuk, hogy az milyen arányban tartalmaz Cr(VI)-vegyületeket. Az eredmények többnyire szignifikáns eltéréseket mutattak a különböző kioldási eljárások között minden vizsgált fém (Cr, Mn, Ni, Fe) esetében, viszont azonos módon előkészítve egy héten belül a fémek oldhatósága nem változott. A kioldott króm gyakorlatilag teljes mennyisége Cr(VI) formájában volt jelen, ami külön figyelmet érdemel, hisz ez a mennyiség a teljes krómtartalomnak közel 90% volt.

#### Summary

There are numerous international standards dealing with the determination of soluble metal components in workplace aerosols. The most important parameters which influence solubility of metals are: type of solvent; temperature; length of the leaching procedure; application of stirring/shaking/ultrasound. Meanwhile the applied analytical technique after leaching is almost insignificant. In our study we examined the effect of solvent type and the length of time period between sampling and sample preparation on the solubility of metal (Cr, Mn, Ni, Fe) components in welding fume generated by manual metal arc (MMA) welding. Cr(VI) from soluble Cr was determined as well. In most of the cases we found significant

differences between the amounts of soluble metal fractions obtained by the different leaching procedures. At the same time solubility of metals determined by the same procedure did not change within one week. Practically all soluble Cr components were in hexavalent forms, which is an important finding taking into consideration that almost 90% of the total Cr was soluble.

#### Bevezetés

A hegesztési füstök oldható fémtartalmának biológiai rendszerekre gyakorolt hatását számos tanulmányban vizsgálták [1-4]. Bizonyítást nyert, hogy a hegesztési füstökben jelenlévő átmeneti-fémek oldható frakciója felelős a hegesztési füst expozíciót követően fellépő tüdőgyulladásért, így annak vizsgálata külön figyelmet érdemel. Ugyanakkor annak a leírása, hogyan határozzuk meg az oldható fémvegyületeket, a hegesztési füstök esetében sem egységes, hasonlóan a többi munkahelyi aeroszol és a környezeti aeroszolok esetén tapasztalhatókhöz. Több munkahelyi levegő vizsgálatával foglalkozó szabvány tesz ajánlást a munkahelyi aeroszolok oldható fémfrakciójának meghatározására. Elsősorban az oldás körülményeinek (oldószer típusa; oldás hőmérséklete és időtartama; keverés, rázás, ultrahang alkalmazása) van döntő hatása a kioldott fémvegyületek mennyiségére, míg az analitikai módszer megválasztása sokkal kisebb jelentőségű. A munkahelyi aeroszolok fém-tartalmának vizsgálatában az egyik legelterjedtebben alkalmazott szabvány, az ISO 15202 [5] a fémek kioldására 5 ml nagy tisztaságú laboratóriumi vízzel 60 percig tartó,  $37 \pm 2$  °C-ra beállított vízfürdőben, rázás mellett végzett extrakciót ír elő, nem javasolja ultrahangos fürdő alkalmazását. Az oldható Ni-vegyületek meghatározásához – az MDHS 42/2 szabványra [6] hivatkozva – az ammónium-citrát oldatot részesíti előnyben a vízzel szemben, figyelembe véve annak pufferoló és kelátképző képességét. Az oldat minimálisra csökkenti az oldódás közben a kémhatásváltozást, megakadályozva a nagyobb vegyérték állapotú ionok hidrolízisét. Ugyanakkor azt feltételezi, hogy a nikkelonok kötődése a citrát komplexekben meglehetősen gyenge, ezáltal az „oldhatatlan” és kevésbé oldódó Ni-komponensek oldhatóságára nincs hatással. Az említett szabványok [5,6] előírásait és ajánlásait napjaink alkalm

<sup>1</sup> Országos Munkahigiénés és Foglalkozás-egészségügyi Intézet, Kémiai Laboratórium, H-1450 Budapest Pf. 1740; E-mail: bbe@stami.no

<sup>2</sup> National Institute of Occupational Health, Department of Chemical and Biological Work Environment, N-0033 Oslo P.O.B. 8149 Dep., Norway

mazzák hegesztési füst vizsgálatokban [7]. Eltérésekre is van példa. Thomassen és munkatársai [8] Mn speciációját vizsgálták szekvenciális kioldási eljárással mangánelőállítás és finomítás közben keletkező munkahelyi aeroszolokban. Első lépésként az oldható mangánvegyületek kioldására talajok és üledékek vizsgálatában gyakran alkalmazott 0,01 M ammónium-acetát (NH<sub>4</sub>Ac) oldatot használtak. Választásukat azzal indokolták, hogy a semleges 0,01 M NH<sub>4</sub>Ac oldat (pH = 7,0) koncentrációja elfogadható moláris ammóniumion feleslegét biztosít a kioldott elemek koncentrációjához képest.

A következőkben bemutatott kísérletek célja a hegesztési füstökben nagyobb mennyiségben megjelenő fémek oldhatóságát befolyásoló tényezők jobb megismerésén túl az volt, hogy előkészítsen egy későbbi tanulmányt, melyben már a biológiai elérhetőség (bioaccessibility) vizsgálata a fő cél. Ez utóbbinál ugyanis az oldhatóság szerepe kulcsfontosságú [9].

## Anyag és módszer

### Mintavétel

A hegesztési füst mintákat korrózióálló acél (X8CrNi1810) bevont elektródás kézi ívhegesztése (MMA) során gyűjtöttük. Hegesztőanyagként Arosta 304L jelű rutil/bázikus bevonatú elektródát használtak, mely csak minimális mennyiségű szenet (0,01%) tartalmaz. Acélmagjának Cr, Mn, Ni és Si tartalma rendre 20,0, 10,0, 1,8 és 0,8%. Az összetétel azért fontos, mert a keletkező hegesztési füst elsősorban a hozaganyagból származik. [10] A bevonat anyagáról ugyanakkor nem rendelkezünk információval, mivel a gyártó nem szolgált ilyen jellegű felvilágosítással. Röntgendiffrakciós elemzéssel azonban már egy korábbi vizsgálat során sikerült felfedni minőségi összetételét, mely a következő: mikroclin (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), fluorit (CaF<sub>2</sub>), rutil

(TiO<sub>2</sub>), kalcit (Ca(CO<sub>3</sub>)), kvarc (SiO<sub>2</sub>) és eszkolait (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A fluorit a fémek oldhatóságban fontos lehet. Korábbi kutatások során ugyanis azt találták, hogy nagyobb mennyiségű fluor jelenléte a hegesztési füstben elősegíti bizonyos fémek oldódását [11].

A hegesztési füstök respirábilis frakcióját mintáztuk [12] fix ponton elhelyezett Higgins-Dewell féle ciklonos előleválasztóval ellátott mintavételi feltétekkel (SKC Inc., Eighth Four, PA, USA) úgy, hogy a mintavételi szivattyúk (Vortex I.S., Casella, Bedford, UK) térfogatáramát  $2,2 \pm 0,1$  dm<sup>3</sup>/min értékre állítottuk be. A mintavételi fejekbe 1,2 µm pórúsátmérőjű, 25 mm átmérőjű Millipore kevert cellulóz észter membránszűrőket helyeztünk. Annál a kísérletnél, ahol az oldható Cr(VI) tartalom meghatározása volt a cél, 5,0 µm pórúsátmérőjű, 25 mm átmérőjű polivinil-klorid (PVC) szűrőket alkalmaztunk, megelőzendő, hogy a szűrő szerves széntartalma a Cr(VI)-ot redukálja [13-16]. A mintavételek időtartama 15 és 30 perc között változott. A mintavevők távolsága a hegesztési füstök forrásától nem haladta meg az 1 m-t.

### Minta-előkészítések és analitikai meghatározások

Négyfajta kioldási módszert vizsgáltunk háromfajta oldószer (ammónium-citrát oldat, 0,01 M NH<sub>4</sub>Ac oldat, nagy tisztaságú víz) felhasználásával. Meghatároztuk a mintavételtől eltelt idő múlásával az oldhatóságban fellépő változásokat is. Minden kioldási eljárás során azonos mennyiségű oldószert (10 cm<sup>3</sup>), azonos kioldási időt (90 min) és hőmérsékletet ( $37 \pm 2$  °C) használtunk. A két vízzel történő kioldásnál a módszerek között csak annyi különbség volt, hogy az egyiknél fél óras ultrahangos (UH) kezelést is alkalmaztunk. A kioldási módszerek részletei az 1. táblázatban találhatóak meg.

Módszer	Oldószer	Körülmények
A	1,7% di-ammónium-hidrogén-citrát és 0,5% citromsav oldat	* 10 cm <sup>3</sup> , 37 °C, 90 min
B	0,1 M ammónium-acetát oldat	10 cm <sup>3</sup> , 37 °C, 90 min
C	Nagy tisztaságú víz	10 cm <sup>3</sup> , 37 °C, 90 min
D	Nagy tisztaságú víz	10 cm <sup>3</sup> , 37 °C, 30 min ultrahangos kezelés– 60 min vízfürdőben

oldószertérfogat

1. táblázat. Kioldási módszerek oldható fémtartalom MMA hegesztési füstökből történő meghatározásához

Table 1. Leaching conditions for measuring soluble metal components in MMA welding fume

A kioldásokat 50 cm<sup>3</sup> térfogatú Maxi-Spin poli-propilén (PP) centrifugacsövekben végeztük, melyek 25 cm<sup>3</sup>-es szűrőbetéteket tartalmaznak 0,2 µm pórusátmérőjű polivinilidén-fluorid (PVDF) membránszűrőkkel és üvegszálalás szűrőtartó betétekkel ellátva (Alltech, Deerfield, IL, USA). Az oldatokat a kioldás után lecentrifugáltuk 2500 fordulat/perc-re (1272g) beállított Eppendorf 5804 típusú centrifuga (Eppendorf AG, Hamburg, Németország) alkalmazásával. Az oldhatatlan fémvegyületek feltárásához a kioldáson keresztülment szűrőket Teflon bombákba helyeztük és 2,0 cm<sup>3</sup> cc. salétromsav (HNO<sub>3</sub>) (Fluka, Buchs, Svájc), 1,0 cm<sup>3</sup> cc. folyosav (HF) (Merck, Darmstadt, Németország) és 1,0 cm<sup>3</sup> cc. sósav (HCl) (Fluka, Buchs, Svájc) elegyével zárt MARSX típusú 14 bombával ellátott mikrohullámú feltárási berendezésben két-lépéses nyomáskontrollált feltárási programmal („felfűtés” max. 11 bar nyomásig 600W teljesítményen 25 perc alatt, tartás 600W teljesítménnyel 5 percig) elroncsoltuk. 0,2 g szilárd bórsavat (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (Merck, Darmstadt, Németország) is adagoltunk a roncsolás előtt a mintákhoz BF<sub>4</sub><sup>-</sup> komplex képződésével megakadályozandó, hogy a folyosav megmarja a Pyrex üvegből készült ködkamrát [17]. A feltárási után az oldatokhoz yttrium (Y) belső standardot adagoltunk 1,0 mg/dm<sup>3</sup> koncentrációban, majd 50 cm<sup>3</sup>-re töltöttük fel azokat nagy tisztaságú (nt.) vízzel (18,2 MΩ cm, Elga Purelab System). A kioldások során nyert oldatokból szkandium (Sc) belső standard adagolását (50 µg/dm<sup>3</sup>) és 10-50-szeres hígítást (1% HNO<sub>3</sub>) követően kvadrupol detektálású induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (Q-ICP-MS), míg a feltárt mintákból induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriás (ICP-AES) módszerrel végeztük el a Fe, Cr, Mn és Ni meghatározását. A készülékek típusát és beállításait a 2. és 3. táblázat tartalmazzák. Az oldható Cr(VI)-ot nt. vízzel történt kioldást és 1-5-szörös hígítást követően ionkromatográfiás módszerrel határoztuk meg. (Gradiens elúció 5 – 40 mM kálium-hidroxid (KOH) oldattal, injektált mennyiség: 100 µl, analitikai oszlop: Dionex IonPac AS11-HC 4x250 mm, szupresszor: Dionex ASRS ULTRA II (4 mm))

Plazmateljesítmény	1250 W
Mintázási mélység	7,00 mm
Közbülső gáz (Ar)	1,20 dm <sup>3</sup> /min
Külső gáz (Ar)	15,0 dm <sup>3</sup> /min
Aeroszol vivőgáz (Ar)	1,15 dm <sup>3</sup> /min
Mintabeviteli térfogat-	0,4 cm <sup>3</sup> /min
Porlasztó	Babington elvű
Ködkamra	kettős utas, kvarc
Mintázó kónusz	Ni, 1,0 mm
Merítő kónusz	Ni, 0,7 mm
Detektálási mód	Peak jumping
Mért izotópok	<sup>52</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>62</sup> Ni, <sup>57</sup> Fe
Belsőstandard	<sup>45</sup> Sc

2. táblázat. Az ICP-MS berendezés üzemi paraméterei  
Table 2. Operating parameters of the ICP-MS system

Plazmateljesítmény	1300 W
Közbülső gáz (Ar)	0,50 dm <sup>3</sup> /min
Külső gáz (Ar)	15,0 dm <sup>3</sup> /min
Aeroszol vivőgáz (Ar)	1,50 dm <sup>3</sup> /min
Mintabeviteli térfogatáram	1,5 cm <sup>3</sup> /min
Porlasztó	Babington elvű
Ködkamra	ciklonos, Pyrex üveg
Plazmafigyelés	radiális
Analitikai hullámhosszak	Cr 283,563 nm, Fe 259,939 nm, Mn 257,610 nm, Ni 231,604 nm, Co 228,616 nm
Belsőstandard	Y 360,073 nm

3. táblázat. Az ICP-AES berendezés üzemi paraméterei  
Table 3. Operating parameters of the ICP-AES system

## Eredmények és értékelésük

A vizsgálatok során kapott eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

Fém	Kioldási módszer	1. mintavétel (kevert cellulózészter szűrő)				2. mintavétel (PVC szűrő)
		1 óra után N <sup>a</sup> = 6	1 nap után N = 10	4 nap után N = 5	1 hét után N = 5	1 nap után N = 12
Cr	A (citrát)	–	88,6 ± 1,9	–	–	–
	B (NH <sub>4</sub> Ac)	83,4 ± 2,2	84,8 ± 1,7	82,6 ± 1,2	83,3 ± 1,4	–
	C (nt. víz)	–	88,7 ± 2,0	–	–	89,0 ± 1,3
	D (nt. víz + UH)	–	86,1 ± 1,8	–	–	–
Cr(VI)	C (nt. víz)	–	86,2 ± 2,1	–	–	83,3 ± 1,8
Mn	A (citrát)	–	72,0 ± 3,5	–	–	–
	B (NH <sub>4</sub> Ac)	23,1 ± 2,2	25,4 ± 2,4	22,8 ± 1,4	23,3 ± 1,5	–
	C (nt. víz)	–	42,1 ± 2,9	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	39,7 ± 1,9	–	–	–
Ni	A (citrát)	–	41,6 ± 7,6	–	–	–
	B (NH <sub>4</sub> Ac)	14,4 ± 3,6	16,4 ± 4,9	15,0 ± 4,2	14,4 ± 3,2	–
	C (nt. víz)	–	31,2 ± 5,6	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	23,0 ± 4,7	–	–	–
Fe	A (citrát)	–	40,0 ± 6,7	–	–	–
	B (NH <sub>4</sub> Ac)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	–
	C (nt. víz)	–	n.d.	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	n.d.	–	–	–

<sup>a</sup>Meghatározások száma

n.d.: nem detektálható, kimutatási határ (7 µg/dm<sup>3</sup>) alatt

–: nincs mérési adat

**4. táblázat.** Az oldható fémvegyületek és Cr(VI) %-os aránya a teljes fémtartalmakhoz viszonyítva MMA hegesztési füstök esetén

**Table 4.** Proportions in % of soluble metal components and Cr(VI) compared to the total amounts of metals in MMA welding fumes

Az eredményekből megállapítható, hogy az MMA hegesztési füstben jelenlévő vas 0,01 M NH<sub>4</sub>Ac oldatban és vízben gyakorlatilag oldhatatlan, míg az ammónium-citrát oldat több, mint 40%-át oldotta. A különböző kioldási módszerekkel meghatározott eredmények összehasonlítását – a vas kivételével, ahol megfelelő adatok nem álltak rendelkezésre – statisztikai számításal, Student féle t-próbával végeztük el. A statisztikai értékelés alapján az eredmények közötti eltérés két összehasonlításban nem volt szignifikáns a Cr (ammónium-citrát – nt. víz; NH<sub>4</sub>Ac oldat – nt. víz + UH), ill. egy összehasonlításban a Mn (nt. víz – nt. víz + UH) esetében. Az összes többi összehasonlításban szignifikáns eltérések mutatkoztak. Ugyanakkor a króm esetében ezek az eltérések analitikai szempontból elhanyagolhatóak, s lényegesen nem befolyásolják a meghatározásokat. A fémek oldhatósága a mintavételtől eltelt egy héten belül nem változott szignifikánsan. Megjegyzendő, hogy a kísérlet körülményei között a cellulózészter és PVC szűrőkön mért Cr(VI) mennyiség nem muta-

tott lényeges eltérést szemben a szabványokban [13-16] is rögzített korábbi tapasztalatokkal.

Gyakorlatilag az oldható Cr teljes mennyisége oldható Cr(VI) formájában van jelen, s ez a teljes krómtartalomnak is jelentős hányadát, csaknem 90%-át képezi. Ez az eredmény jó összhangban van korábbi kutatások eredményeivel [18]. A vas kivételével a többi fém is viszonylag jól oldódik a használt oldószerekben. Ezek a felismerések ismételten felhívják a figyelmet az MMA hegesztés során felszabaduló füst fokozott egészségügyi kockázatára, különös tekintettel a króm(VI) rákkeltő tulajdonságaira [19].

Végezetül az oldhatósági tanulmány tapasztalatait összegezve megállapítható, hogy több oldható fémkomponens meghatározása esetén nem található egyetlen olyan kioldási módszer, amely a nemzetközi szabványok összes ajánlásának megfelelne. Ha eleget szeretnénk tenni az összes ajánlásnak, három külön mintára és minta-előkészítésre lenne szükség már abban az esetben is, amennyiben csak a Cr, Mn és Ni egyidejű meghatározását szeretnénk elvégezni munkahelyi

aeroszolo kból. Ez a vizsgálatok költségét, idő- és vegyszerigényét jelentősen megnövelheti. Ugyanakkor az is fontos lenne, hogy idővel a szabványok is kövessék az aeroszol vizsgálatoknak azt az új irányvonalát, ahol az oldószer kiválasztásában már a biológiai hozzáférhetőség (bioaccessibility) jelenti a fő szempontot. Ezeknél a kísérleteknél olyan biológiai folyadékokat (pl. tüdőfolyadékok) utánzó oldószereket (pl. Gamble oldat, Hatch oldat) használnak, amelyekkel az aeroszolok szervezetben mutatott viselkedése sokkal jobban modellezhető, mint a hagyományos – munkahelyi expozíció becslésekben is alkalmazott – oldószerekkel. Ilyen kutatásokra már a hegesztési füst vizsgálatok területén is találhatóunk aktuális példát [20].

### Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Almássy Sándornak, aki a Speciál Rt. hegesztőműhelyében a mintavételhez szükséges hegesztőmunkákat végezte.

### Irodalomjegyzék

1. J. D. McNeilly, L. A. Jiménez, M. F. Clay, W. MacNee, A. Howe, M. R. Heal, I. J. Beverland, K. Donaldson, *Toxicological Letters*, 2005, 158, 152–157
2. K. R. Smith, J. M. Veranth, A. A. Hu, J. S. Lighty, A. E. Aust, *Chemical Research in Toxicology*, 2000, 13, 118-125
3. M. D. Taylor, J. R. Roberts, S. S. Leonard, X. L. Shi, J. M. Antonini, *Toxicological Sciences*, 2003, 75, 181-191
4. J. M. Antonini, N. J. Lawryk, G. G. K. Murthy, J. D. Brain, *Journal of Toxicology and Environmental Health – Part A*, 1999, 58, 343-363
5. ISO 15202-2:2002 Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – Part 2: Sample preparation
6. MDHS 42/2: 1996 Nickel and inorganic compounds of nickel in air (except nickel carbonyl) – Laboratory method using flame atomic absorption spectrometry or electrothermal atomic absorption spectrometry
7. C. S. Yoon, N. W. Paik, J. H. Kim, H. B. Chae, *Aerosol Science and Technology*, 2009, 43, 511-521
8. Y. Thomassen, D. G. Ellingsen, S. Hetland, G. Sand, *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3, 555–559
9. K. M. Ellickson, R. J. Meeker, M. A. Gallo, B. T. Buckley and P. J. Liroy, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 40, 128-135
10. N. T. Jenkins, W. M.-G. Pierce, T. W. Eagar, *Welding Journal*, 2005, 84, 156S-163S
11. V. G. Voitkevich, L. I. Bezruk, G. B. Esaulenko, *Automatic Welding USSR*, 1984, 6, 34–36
12. B. Berlinger, M. Náray, G. Záray, *Microchemical Journal*, 2007, 85, 25-30
13. ISO 16740: 2003 Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter
14. MDHS 61: 1988 Total hexavalent chromium compounds in air – Colorimetric laboratory method using 1,5-diphenylcarbazine
15. NIOSH 7600: 1994 Chromium, hexavalent
16. OSHA ID-215: 1998 Hexavalent chromium in workplace atmospheres
17. T. Gasparics, I. Csató, G. Záray, *Microchemical Journal*, 1997, 55, 56-63
18. D. Naranjit, Z. Thomassen, J. C. Van Loon, *Analytica Chimica Acta*, 1979, 110, 307-312
19. R. M. Stern, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1983, 38, 148-155
20. B. Berlinger, D. G. Ellingsen, M. Náray, G. Záray, Y. Thomassen, *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, 10, 1448-1453