

Wanda Matczak

OCENA NARAŻENIA NA TOKSYCZNE METALE PRZY PROCESACH LUTOWANIA*

ASSESSMENT OF EXPOSURE TO TOXIC METALS RELEASED DURING SOLDERING AND BRAZING PROCESSES

Z Zakładu Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych
Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi
Kierownik zakładu: prof. dr hab. M. Jakubowski

STRESZCZENIE Celem pracy było dokonanie oceny narażenia lutowaczy na metale. Badaniami objęto pracowników zatrudnionych w trzech zakładach, wytwarzających układy elektroniczne, sprzęt gospodarstwa domowego i silniki elektryczne. Pobrano 50 próbek powietrza na filtry membranowe, w tym próbki indywidualne całozmianowe do oceny średniego ważonego stężenia dymów i zawartych w nich metali, przy procesach lutowania miękkiego i twardego oraz do oceny pyłu respirabilnego i ogólnego tła zanieczyszczeń. Filtr z pobraną próbką po wykonaniu oznaczania metodą gravimetryczną poddano mineralizacji przy użyciu stężonych kwasów HCl/HNO₃ i sporządzono 10 ml roztworu próbki w 32% HCl/4% HNO₃, wg metody OSHA ID-206. W roztworach próbek analizowano ołów (Pb), cynę (Sn), miedź (Cu), cynk (Zn), antymon (Sb), srebro (Ag), mangan (Mn) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Analiza ilościowa wykazała, że średnie ważone stężenia dymów zmieniły się w granicach:

■ lutowanie miękkie: dym < 0,5–1,1 mg/m³, Cu < 0,003–0,034 mg/m³, Pb < 0,014–0,037 mg/m³, Sn < 0,15 mg/m³, Sb < 0,035 mg/m³,
■ lutowanie twarde: dym < 0,5–0,8 mg/m³, Cu < 0,003–0,038 mg/m³, Zn < 0,003–0,025 mg/m³, Pb < 0,014–0,023 mg/m³, Ag < 0,014 mg/m³, Sn < 0,15 mg/m³, Mn < 0,07–0,12 mg/m³.

Ocena narażenia na składniki dymów/pyłów wykazała, że w dniu wykonywania badań warunki pracy na badanych stanowiskach lutowaczy były bezpieczne i nie przekraczały odpowiednich wartości NDS. Med. Pr. 2002, 53, 6, 473–479

SŁOWA KLUCZOWE: metale, dymy, lutowanie miękkie, lutowanie twarde, ocena narażenia

ABSTRACT The aim of the study was to assess toxic metal exposure in workers performing soldering and brazing operations. The study group included workers of three plants manufacturing electronic systems, household equipment and electric motors. Membrane filters were used to collect 50 air samples, including personal 8-h samples to assess average weighed concentration of soldering and brazing fumes and their elements, and to assay respirable dust and „background” or „area” samples. After testing by gravimetry, the filter with collected sample was mineralized with concentrated HCl/HNO₃ and 10 ml sample solution in 32% HCl/4% HNO₃ was prepared according to OSHA ID-206. Atomic absorption spectrometry was used to assess the contents of lead (Pb), tin (Sn), copper (Cu), zinc (Zn), antimony (Sb), silver (Ag) and manganese (Mn) in the sample solution. The quantitative analysis revealed that time-weighted average (TWA) of fume concentrations were:

■ soldering fume < 0.5–1.1 mg/m³, Cu < 0.003–0.034 mg/m³, Pb < 0.014–0.037 mg/m³, Sn < 0.15 mg/m³, Sb < 0.035 mg/m³;
■ brazing fume < 0.5–0.8 mg/m³, Cu < 0.003–0.038 mg/m³, Zn < 0.003–0.025 mg/m³, Pb < 0.014–0.023 mg/m³, Ag < 0.014 mg/m³, Sn < 0.15 mg/m³, Mn < 0.07–0.12 mg/m³.

The results show that on the day of measurements, working conditions at solderer/brazer workplaces were safe, i.e. relevant MAC values were not exceeded. Med Pr 2002, 53, 6, 473–479

KEY WORDS: metals, fumes, soldering, brazing, exposure assessment

WSTĘP

Spawanie i procesy pokrewne, tj. lutowanie i cięcie termiczne, należą do najbardziej rozpowszechnionych technologii w obróbce metali. Spawacze narażeni są na wiele zagrożeń występujących w środowisku pracy, m.in. toksyczne dymy i gazy. Wdychanie dymów zawierających tlenki metali, takich jak: cynk, miedź, kadm, czy cyna może wywoływać „gorączkę dymów metali”, niektóre metale, takie jak: glin, ołów i mangan – zaburzenia w centralnym układzie nerwowym, natomiast arsen, chrom VI, nikiel, beryl, kadm – wykazują działanie rakotwórcze. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem sklasyfikowała dymy spawalnicze jako przypuszczalnie rakotwórcze dla ludzi (Grupa 2B) (1). Rozważano również procesy lutowania jako czynnik odpowiedzialny za astmę wśród pracowników przemysłu elektronicznego (2).

O ile dość dobrze rozeznane jest w kraju narażenie na składniki dymów (metale) spawaczy stali nisko- i wysokostopowych, chromowo-niklowych oraz stopów metali (3–6), ba-

dań tego typu nie przeprowadzano przy procesach lutowania. Liczbę osób zajmujących się lutowaniem szacuje się na około 2 tysiące (7). Lutowanie jest najstarszym stosowanym procesem spawalniczym. Jest to metoda łączenia materiałów przy użyciu spoiwa o temperaturze topnienia niższej niż temperatura topnienia materiałów łączonych. Materiały dodatkowe stosowane w procesach lutowania to lut oraz topnik lutowniczy. Lut, czyli spoiwo jest to metal lub stop metali, topnik jest to substancja niemetaliczna, która zapewnia wymaganą zwilżalność i rozplątność lutu na materiale łączonym przez redukcję tlenków, występujących na powierzchniach materiału łączonego i lutu oraz zapobieganie ponownemu ich powstawaniu. W niektórych procesach lutowania rolę topnika pełnią atmosfery gazowe lub próżnia. Stosowane bywają również luty samozwilżające, zawierające dodatki stopowe o własnościach odtleniających, co umożliwia lutowanie beztopnikowe. W ramach procesu lutowania może wystąpić konieczność zastosowania pobielania lutowniczego materiału podstawowego, czyli pokrycia jego powierzchni cienką warstwą lutu. Istnieje szereg podziałów klasyfikacyjnych me-

* Praca wykonana w ramach zadania finansowanego z dotacji na działalność statutową nr IMP 4.2/1999 pt.: Ocena narażenia pracowników podczas spawania metali i ich stopów”. Kierownik zadania: dr W. Matczak.



to lutowania, np. ze względu na: metalurgię (topnikowe, beztopnikowe, reakcyjne, dyfuzyjne), rodzaj źródła ciepła (lutownicą, płomieniowe, kąpielowe, piecowe, indukcyjne, oporowe), stopień zmechanizowania i automatyzację procesu (ręczne, mechaniczne, automatyczne), temperaturę topnienia lutu (miękkie < 450°C, twarde > 450°C) (8).

Podstawowymi składnikami lutów miękkich (temperatura topnienia do 450°C) są metale niskotopliwe, jak: cyna (232°C), bizmut (271°C), kadm (321°C), ołów (327°C), cynk (419°C), antymon (631°C). Luty miękkie są podwójnymi lub wieloskładnikowymi stopami tych metali, niekiedy z dodatkiem innych pierwiastków: luty cynowo-ołowiowe: Sn-Pb (Sb, Cu, Ag), cynowe: Sn-Zn, Sn-Ag (Sb, Cu), ołowiowe: Pb-Ag (Cu, Cd, Zn), cynkowe: Zn-Al, Zn-Cd (Ag, Sb), kadmowe: Cd-Zn (Ag, Sn, Mg), bizmutowe i indowe: Bi-In-Sn-Pb (Ag, Cd). Charakterystyczną postacią lutów cynowo-ołowiowych są druty z rdzeniem topnikowym, najczęściej na bazie kalafonii oraz pręty, druty, folia, pasta (8).

Podstawowe luty twarde (temperatura topnienia powyżej 450°C), przeznaczone do lutowania metali ciężkich, to stopy na osnowie miedzi, srebra i niklu. Do lutowania metali lekkich stosuje się: luty twarde na osnowie aluminium i magnezu, luty miedziane – miedź elektrolityczna, spoiwa miedziane z dodatkiem: Ag, Mn, Si, Pb, Sn, miedziano-fosforowe: Cu-P (Ag), mosiężne: Cu-Zn (Sn, Si, Ag), Cu-Zn (Ni), miedziano-niklowe: Cu-Ni (Fe, Si, P, B, Mn, Li, Co), srebrne: Ag-Cu, Ag-Cu-Zn, Ag-Cu-Zn-Cd (Sn, P, Mn, Ni), oraz Ag-Cu (Pd, Mn, Ni) i Ag-Cu-Sb, Ag-Cu-Sb-Cd), niklowe: Ni-Cr-Si-B (Fe, C, P, Mn, Cu), luty na osnowie złota, platyny i palladu (Ag, Cu, Cd, Zn lub Cr, Ni, Pd lub Ir, Rh), aluminiove: Al-Si (Zn, Cu lub Mg, Li, Sr lub Sn, Cd lub Mn, Fe, Mg, Zn), magnezowe: Mg-Al (Zn, Mn oraz Cd). Luty twarde wytwarzane są w postaci prętów otulonych, prętów rdzeniowych, pasków, drutów, blach, taśm, folii, granulek, proszków, past, taśm przekładkowych (8).

Topniki do lutowania miękkiego w zależności od ich składu chemicznego można podzielić na dwie podstawowe grupy: topniki nieorganiczne i organiczne – podstawowym składnikiem topników nieorganicznych jest chlorek cynku (20–40% wodny roztwór $ZnCl_2$), często z chlorkiem amonu (NH_4Cl), ponadto stosowane są kwas chlorowodorowy i kwas ortofosforowy; najczęściej stosowanym topnikiem organicznym jest kalafonia otrzymywana z żywicy sosnowej (głównie kwas abietynowy), stosowana często z dodatkiem aktywatorów organicznych (kwas mlekowy, salicylowy, oleinowy, glutaminowy, stearynowy oraz dwuetylenoamina, trójetylenoamina, mocznik, chlorowodorek aniliny) lub aktywatorów nieorganicznych ($ZnCl_2$, NH_4Cl) (8).

Ocena składu dymów lutowniczych, powstających podczas miękkiego lutowania z organicznym rdzeniem topnikowym, wykazała obecność aldehydów (formaldehid i aldehyd octowy), lotnej i stałej frakcji dymów (kwasy żywiczne) (9,10). Odrębną grupę stanowią topniki do lutowania miękkiego metali lekkich, głównie aluminium i jego stopów. Do pobielania aluminium stosuje się tzw. topniki reakcyjne,

zawierające $SnCl_2$ i $ZnCl_2$. Powstały w wyniku reakcji $AlCl_3$ gwałtownie ulatnia się rozrywając warstwę tlenkową, a zredukowane z topnika cyna i cynk tworzą stop Sn-Zn pokrywający aluminium i chroniący je przed ponownym utlenieniem. Tak pobielone powierzchnie lutuje się tradycyjnym lutem i topnikami. Do bezpośredniego lutowania miękkiego aluminium stosuje się topniki zawierające związki organiczne i nieorganiczne: fluoroborany (kadmu, cynku i amonu), chlorki (cynku, amonu, potasu, ołowiu i litu), trójetylenoaminę i inne związki (8).

Topniki do lutowania twardego zawierają jako główny składnik boraks ($Na_2B_4O_7$) oraz kwas borowy (H_3BO_3) z dodatkiem aktywnych chlorków, fluorków i fluoroboranów (KBF_4 , KF, BF_3). Odrębną surowcową grupą stanowią topniki do lutowania twardego aluminium, magnezu i ich stopów (mieszanka chlorków i fluorków sodu, potasu, litu, cynku, kadmu, aluminium itp.). Specjalną odmianę topników do lutowania twardego stanowi tzw. topnik lotny (alkoholowy roztwór estru metylowego kwasu borowego z dodatkiem odpowiednich składników stabilizujących i uaktywniających), którego zaletą jest brak trudno usuwalnego nalotu (szkliwa) (8).

Celem pracy było wyjaśnienie, na jakie toksyczne metale oraz w jakich zakresach stężeń narażeni są pracownicy wykonujący lutowanie metali, a także adaptacja odpowiedniej metody analitycznej.

MATERIAŁ I METODY

Pobieranie próbek

Badaniami objęto pracowników zatrudnionych w trzech zakładach wytwarzających układy elektroniczne, sprzęt gospodarstwa domowego i silniki elektryczne.

Pobrano 41 próbek indywidualnych całozmianowych do oceny średniego ważonego (8 godz.) stężenia dymów i ich składników, przy następujących procesach: lutowanie twarde – 25 próbek, lutowanie miękkie – 16 próbek. Ponadto pobrano 6 próbek do oceny frakcji respirabilnej pyłu (lutowanie twarde) i 3 próbki dla oceny tła (lutowanie miękkie). Łącznie pobrano 50 próbek powietrza, z których 18 pobieranych było na podwójne filtry (filtr + podkładka). Stosowane w procesach lutowania metody i materiały oraz liczbę pobranych próbek podano w tabeli I.

Indywidualne próbki powietrza (1 próbka na zmianę roboczą) pobierano zgodnie z PN-Z-04008-7:2002 (11), w strefie oddychania pracowników w sposób ciągły, obejmując efektywny czas ich pracy, tj. od 6 do 7 godz. Analogicznie pobierano próbki do oceny ogólnego tła. Do pobierania próbek stosowano pyłomierz indywidualny (Personal Air Sampling, firmy Casella, AFC-123), zbierając pył całkowity na filtrze membranowym (Sartorius 11304, 0,8 μm , 37 mm) umieszczonym na podkładce (filtr membranowy jw. lub bibułowy Whatman 44, 3 μm , 37 mm) lub frakcję respirabilną (przy dodatkowym wyposażeniu pyłomierza w cyklon), przy przepływie 1,9 lub 2 l/min. Próbkę pyłu całkowitego i frakcji respirabilnej pobierano jedno-



Tabela I. Materiały i metody spawalnicze**Table I.** Welding methods and materials

Zakład Plant	Proces spawalniczy Welding process	Materiały spawalnicze Welding materials		Liczba próbek pyłu Number of samples				
		Rodzaj Type	skład procentowy Percentage content	próbki indywidualne Personal samples				Tło Back- ground
				calc. Total	resp. Resp.	p.m. m.b.	p.b. c.b.	calc. Total
Nr 1 układy elektroniczne	lutowanie miękkie (montaż i naprawa przyrządów)	Lut cynowo-ołowiowy LC 60M2 topnik SW26 LC 60 topnik SW 26-5	59-61 Sn, reszta Pb, 1,6-2 Cu	8		4		3
No. 1 electronic systems	Soldering (assembly and repair of instruments)	Tin-lead solder LC 60M2 flux SW26 LC 60 flux SW 26-5	59-61 Sn, rest Pb, 1,6-2 Cu					
Nr 2 sprzęty gospodarstwa domowego	lutowanie twarde (przygotowanie montażu i taśmy montażowe chłodziarek)	Lut miedziano-fosforowy CuPSn Lut srebrny LS 45	5 Sn, reszta Cu 45 Ag, 30 Cu, 25 Zn	17	4			
No. 2 household equipments	Brazing (preparation and assembly of refrigerators)	Copper-phosphorus solder CuPSn Silver solder LS 45	5 Sn, rest Cu 45 Ag, 30 Cu, 25 Zn					
Nr 3 silniki elektryczne	lutowanie miękkie (końcówek przewodów do zacisków)	Lut cynowo-ołowiowy LC 40	39-41 Sn, reszta Pb (0,15 Sb; 0,02 Fe; 0,08 Cu; 0,1 Bi; 0,03 As; 0,002 Al; Zn)	8		4	4	
No. 3 electric motors	Soldering (conductor to clamping pads)	Tin-lead solder LC 40	39-41 Sn, rest Pb (0,15 Sb; 0,02 Fe; 0,08 Cu, 0,1 Bi; 0,03 As; 0,002 Al; Zn)					
Nr 3 silniki elektryczne	lutowanie twarde (wirników, stojanów, pierścieni miedzianych)	Lut miedziano-fosforowy CuPSn Lut srebrny LS25	5 Sn, reszta Cu 25 Ag, 40 Cu, 45 Zn	8	2	5	5	
No. 3 electric motors	Brazing (rotors, stators, copper rings)	Copper-phosphorus solder CuPSn Silver solder LS25	5 Sn, rest Cu 25 Ag, 40 Cu, 45 Zn					

Użyte skróty:
Abbreviation:
Calc. - pył całkowity.

Total - total dust.
Resp. - pył respirabilny.
Resp. - respirable dust.

p.m. - podkładka membranowa.
p.m. - membrane backup pad.
p.b - podkładka bibułowa.

p.b. - cellulose backup pad.

Tabela II. Parametry metody grawimetrycznej**Table II.** Parameters of gravimetric method

Filtr Sartorius 11304 Ø 37 mm	Oznaczalność (3S)	Powtarzalność (r = 2V)
Masa (g)	Detection limit (analytical)	Repeatability (r = 2V)
Filter Sartorius 11304 Ø 37 mm	(3S)	
Mass (g)		
0,0399	≈ 0,5 mg/m ³	6 %

S - standardowe odchylenie zmiany masy sączka po przepuszczeniu 720 l powietrza w warunkach laboratoryjnych.

S - standard deviation of mass filter variation after 720 l air volume taken in laboratory conditions.

V - współczynnik zmienności.

V - coefficient of variation.



Tabela III. Parametry oznaczania metali metodą AAS

Table III. Parameters of metals AAS determination

Parametry Parameters	Pierwiastek Elements						
	Sn	Pb	Cu	Zn	Mn	Sb	Ag
Długość fali, nm Wavelength, nm	235,5	283,5	324,8	213,9	279,5	217,6	328,1
Płomień Flame	N ₂ O-C ₂ H ₂	Pow-C ₂ H ₂ Air-C ₂ H ₂	pow-C ₂ H ₂ air-C ₂ H ₂	pow-C ₂ H ₂ air-C ₂ H ₂	pow-C ₂ H ₂ air-C ₂ H ₂	pow-C ₂ H ₂ air-C ₂ H ₂	pow-C ₂ H ₂ air-C ₂ H ₂
Czułość, mg/m ³ * Sensitivity, mg/m ³ *	0,150	0,005	0,000 (3)	0,000 (1)	0,000 (5)	0,006	0,000 (8)
Oznaczalność, mg/m ³ * (dolny wzorzec zakresu roboczego) Detection limit (analytical), mg/m ³ * (the lowest standard of working range)	0,150	0,014	0,003	0,003	0,007	0,035	0,014

* Przeliczono na stężenie metalu w powietrzu (objętość roztworu próbki V₁ = 10 ml, objętość powietrza V = 720 l).

* Expressed as metal concentration in air (sample solution volume V₁ = 10 ml, air volume V = 720 l).

Tabela IV. Średnie ważone stężenia dymu i jego składników na stanowiskach pracy podczas lutowania miękkiego

Table IV. Time-weighted average (TWA) concentrations of welding fumes and their elements in the workplace atmosphere during soldering processes

Zakład (liczba próbek) Plant (number of samples)	Próbnik Sampler	Stężenie Concentration mg/m ³					
		Pył Dust	Pb	Sn	Cu	Sb	
		NDS → MAC →	0,05	2	0,1	0,5	
		Oznaczalność → Analytical DL →	0,5	0,014	0,15	0,003	0,035
nr 1 (n = 8, ind.)	filtr Filter	zakres Range śr. arytm.* Arithmetic mean*	<0,5	<0,014	<0,15	< 0,003-0,034 0,007	<0,035
nr 1 (n = 3, tło background)	filtr Filter	zakres Range śr. arytm.* Arithmetic mean*	< 0,5-0,8 <0,5	<0,014 <0,014	<0,15 <0,15	< 0,003-0,006 0,005	< 0,035
nr 3 (n = 8, ind.)	Filtr Filter	zakres Range śr. arytm.* Arithmetic mean*	< 0,5-1,1 <0,5	< 0,014-0,037 <0,014	<0,15 <0,15	< 0,003-0,006 0,003	< 0,035
nr 1 i 3 (n = 16, ind.)	Filtr Filter	zakres Range śr. arytm.* Arithmetic mean*	< 0,5-1,1 <0,5	< 0,014-0,037 <0,014	<0,15 <0,15	< 0,003-0,034 0,005	< 0,035
nr 1 i 3 (n = 12, ind.)	Filtr Filter	zakres Range śr. arytm.* Arithmetic mean*	< 0,5-1,1 <0,5	< 0,014-0,037 <0,014	<0,15 <0,15	< 0,003-0,006 0,003	< 0,035
nr 1 i 3 (n = 12, ind.)	Filtr + podkładka Filter + backup pad	zakres Range śr. arytm.* Arithmetic mean*	< 0,5-1,3 0,6	< 0,014-0,037 <0,014	<0,15 <0,15	< 0,003-0,006 0,004	< 0,035

ind. - próbka indywidualna.

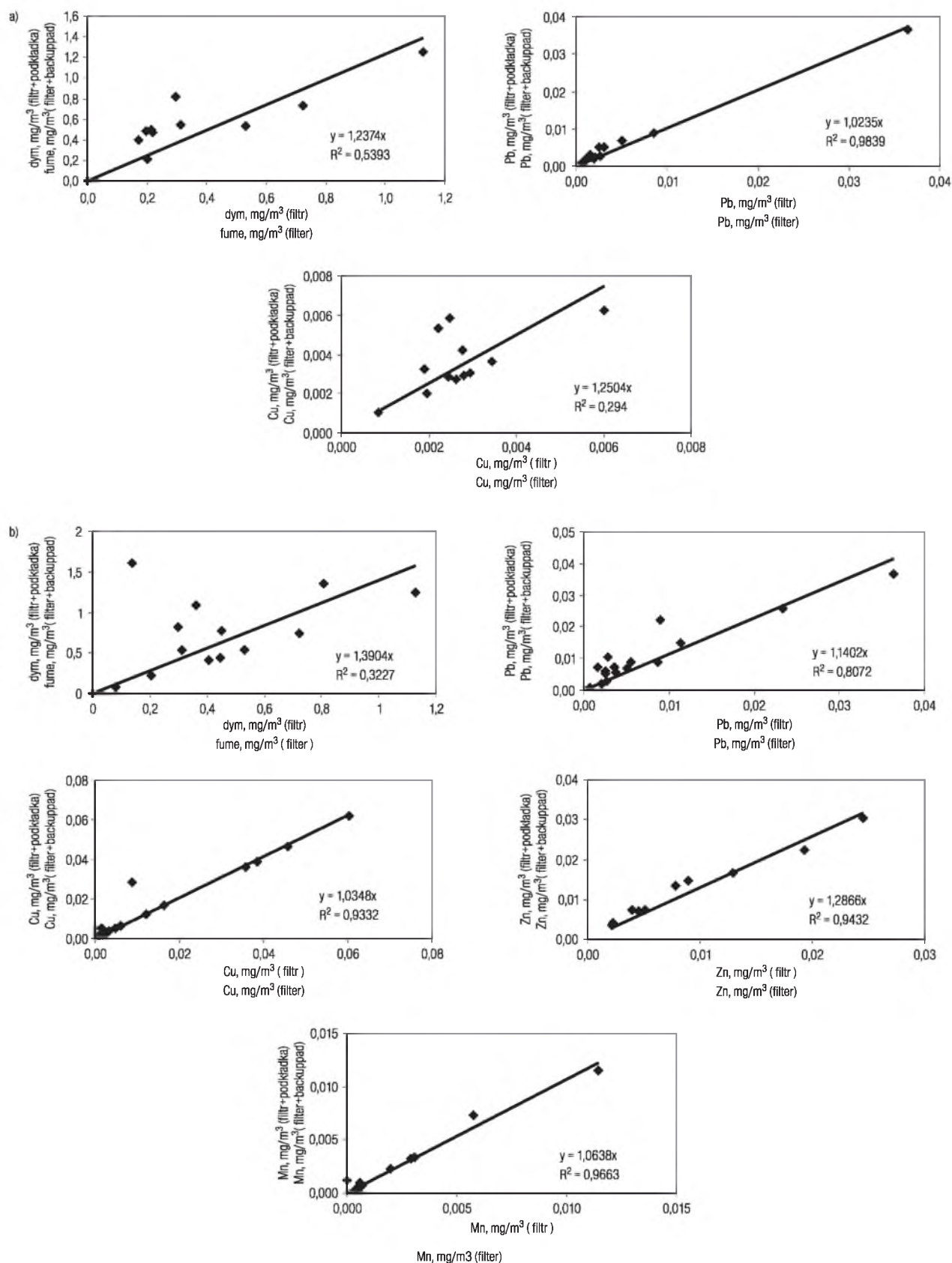
ind. - personal sample.

* Dla wyników poniżej oznaczalności metody do obliczeń średniej arytmetycznej przyjęto wartość 1/2 oznaczalności.

* When calculating arithmetic mean, 1/2 analytical detection limit was used for results below the limit of detection.

Analytical DL - analytical detection limit.





Ryc. 1. Zależność stężeń metali w próbkach dymów pobranych na filtr i filtr z podkładką: a) lutowanie miękkie, b) lutowanie twarde.

Fig. 1. Relation between concentrations of elements in fume samples collected on filter alone and filter with backup pad: a) soldering, b) brazing.



Tabela V. Średnie ważone stężenia dymu i jego składników na stanowiskach pracy podczas lutowania twardego**Table V.** Time-weighted average (TWA) concentrations of welding fumes and their elements in the workplace atmosphere during brazing processes

Zakład (liczba prób) Plant (number of samples)	Próbnik Sampler	Stężenie Concentration mg/m ³							
		Pył Dust	Ag	Cu	Zn	Pb	Sn	Mn	
		NDS → MAC →	0,05	0,1	5	0,05	2	0,3	
		Oznaczalność → Analytical DL →	0,014	0,003	0,003	0,014	0,15	0,007	
nr 2 i 3 (n = 28, ind.)	filtr Filter	Zakres Range śr. arytm.* Arithetic mean*	< 0,5-0,8	<0,014	< 0,003-0,038	< 0,003-0,025	< 0,014-0,023	< 0,15	< 0,007-0,012
				0,011	0,004	<0,014		<0,007	
nr 3 (n = 10, ind.)	filtr Filter	zakres Range śr. arytm.* Arithmetic mean*	< 0,5-0,8	<0,014	< 0,003-0,38	< 0,003-0,025	< 0,014-0,023	< 0,15	< 0,007-0,012
				0,023	0,009	<0,014		<0,007	
nr 3 (n = 10, ind.)	Filtr + podkładka Filter + backup pad	śr. arytm.* Arithmetic mean	0,5	<0,014	0,025	0,013	<0,014	< 0,15	<0,007
nr 2 (n = 4, ind.) pył respirabilny Respirable dust	filtr Filter	śr. arytm.* Arithmetic mean	<0,5	<0,014	<0,003	0,007	<0,014	< 0,15	<0,007

ind. - próbka indywidualna.

ind. - personal sample.

* Dla wyników poniżej oznaczalności metody do obliczeń średniej arytmetycznej przyjęto wartość 1/2 oznaczalności.

* When calculating arithmetic mean, 1/2 analytical detection limit was used for results below the limit of detection.

Analytical DL - analytical detection limit.

częśnie umieszczając filtry po obu stronach twarzy pracownika.

Oznaczanie dymów/pyłów metodą grawimetryczną

Filtr przed i po pobraniu próbki dymów/pyłów suszono w suszarce w temperaturze 105°C, w czasie 1 godz. następnie chłodzono w eksykatorze (nad CaCl₂) i ważono. Wyznaczano masę pyłu na filtrze z różnicy masy filtra po i przed pobraniem próbki. Jednocześnie, w identyczny sposób jak wyżej, wyznaczono masy filtra przed i po pobraniu próbki odniesienia, tj. próbki czystego powietrza (720 l) pobranej na filtr w warunkach laboratoryjnych. Parametry grawimetrycznej metody oznaczania pyłu na filtrach membranowych podano w tabeli II.

Oznaczanie składników dymu/pyłu

Filtr z pobraną próbką (oddzielnie filtr i podkładkę) po wykonaniu oznaczania pyłu metodą grawimetryczną poddano mineralizacji i analizowano składniki metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA (spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA-250, firmy Varian, płomień powietrze-acetylen). Składniki pyłu wybrano do oznaczeń na podstawie składu chemicznego lutu i topnika: Pb, Sn, Cu, Zn, Sb, Ag, Mn. Do pobierania i obróbki próbek stosowano postępowanie zaadaptowane wg metody OSHA ID-206 (12,13); filtr (oddzielnie filtr i podkładkę) z pob-

raną próbką mineralizowano przy użyciu stężonego HCl/HNO₃, sporządzono 10 ml roztworu próbki w 32% HCl/4% HNO₃. Parametry oznaczania metali metodą ASA podano w tabeli III.

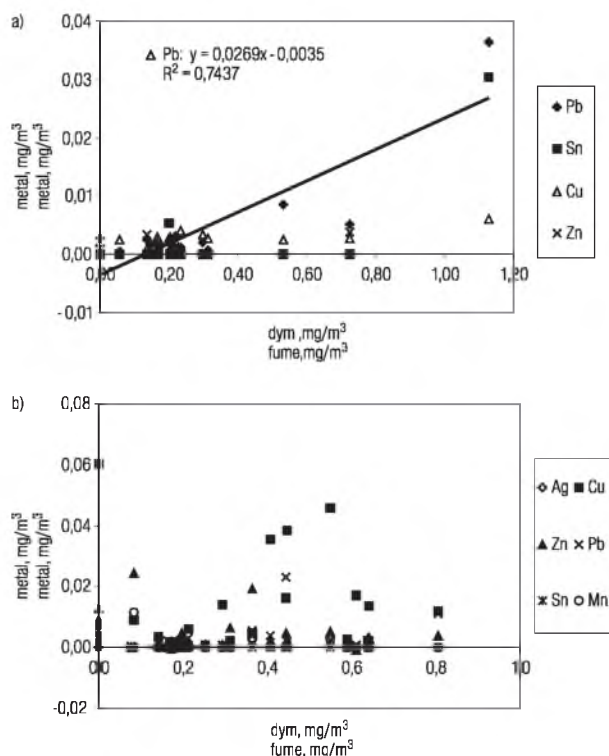
PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Zaadaptowano i sprawdzono przydatność metody analitycznej do oznaczania metali w dymach/pyłach powstających w wyniku lutowania metodą wg OSHA ID-206 (12) z zastosowaniem techniki ASA (tab. III).

Do higienicznej oceny dymów/pyłów spawalniczych i ich składników należy pobierać pył całkowity (frakcja wdychalna). Filtry membranowe stosowane do pobierania próbek (ogólnie zalecane do analiz chemicznych metali) okazały się mało przydatne do oznaczania niskich stężeń pyłu metodą grawimetryczną, z uwagi na brak stałości masy filtra (oznaczalność 0,5 mg/m³) (tab. II). Do pobierania próbek dymów/pyłów spawalniczych, przeznaczonych głównie do chemicznych analiz, należy stosować podwójne filtry, tj. filtr membranowy + podkładka (membranowa). Pobierając próbki na podwójne filtry stwierdzono znacznie wyższe stężenia dymów (około 20%) i jego składników: Zn (30%), Pb (15%), Mn (12%), Cu (3%) (ryc. 1a, b).

Średnie ważone stężenia dymu/pyłu i oznaczanych metali w strefie oddychania pracowników, przy poszczególnych procesach lutowania, wynosiły: lutowanie miękkie: dym śr. <





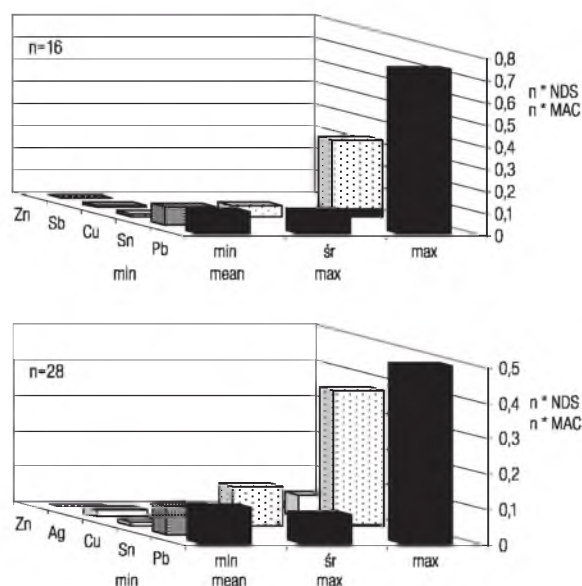
Ryc. 2. Zależność stężenia metali od stężenia dymu: a) lutowanie miękkie; b) lutowanie twarde.

Fig. 2. Relation between element and fume concentrations: a) soldering; b) brazing.

0,5 (< 0,5–1,1) mg/m^3 , Cu śr. 0,005 (0,003–0,034) mg/m^3 , Pb śr. 0,005 (< 0,014–0,037) mg/m^3 , Sn < 0,15 mg/m^3 ; Sb < 0,035 mg/m^3 (tabela IV), lutowanie twarde: dym śr. < 0,5 (< 0,5–0,8) mg/m^3 , Cu śr. 0,011 (< 0,003–0,038) mg/m^3 , Zn śr. 0,004 (< 0,003–0,025) mg/m^3 , Pb śr. 0,004 (< 0,014–0,023) mg/m^3 , Ag < 0,014 mg/m^3 , Sn < 0,15 mg/m^3 , Mn < 0,07–0,12 mg/m^3 (tab. V). Zależność stężenia metali od stężenia dymu przedstawiono na ryc. 2. Znaleziono korelację pomiędzy stężeniem ołowiu a stężeniem dymów/pyłów: lutowanie miękkie: Pb ($r = 0,86$).

Zawartość procentowa poszczególnych składników w dymach/ pyłach wynosiła: lutowanie miękkie: Pb śr. 2,3 % i Cu śr. 0,5 %; lutowanie twarde: Cu śr. 2,6 (0,4–8,3) %, Zn śr. 0,5 (0,2–0,9) %, Pb śr. 0,5 (< 0,1–1,4) %, Mn śr. < 0,1 (< 0,1–0,5) %. Udział frakcji respirabilnej dymów/pyłów i zawartych w nich metali podczas lutowania twardego zmieniał się w szerokich granicach 10–100 %.

Ocena narażenia na składniki dymów/pyłów wykazała, że w dniu wykonywania badań warunki pracy na badanych stanowiskach lutowaczy były bezpieczne i nie przekraczały odpowiednich wartości NDS: lutowanie miękkie: Pb 0,1 (Cu < 0,1); lutowanie twarde: Cu 0,1 (Pb, Mn < 0,1) (ryc. 3). Stężenia pyłu i jego składników w ogólnym tle zanieczyszczeń podczas lutowania miękkiego (około 5–10 krotnie niższe niż w strefie oddychania pracowników) nie przekraczały dopuszczalnych wartości NDS.



Ryc. 3. Ocena narażenia na składniki dymów: a) lutowanie miękkie; b) lutowanie twarde.

Fig. 3. Occupational exposure to fume elements: a) soldering; b) brazing.

PIŚMIENNICTWO

1. International Agency for Research on Cancer: Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Chromium, Nickel and Welding. Tom 49. IARC, Lyon 1990.
2. Courtney D.: Health hazards of soft soldering in the electronic industry. Rev. Environ. Health 1985, 5, 1–26.
3. Matczak W., Chmielnicka J.: Metodyka i ocena na dymy powstające podczas spawania stali węglowych i niskostopowych. Med. Pr. 1988, 39, 253–261.
4. Matczak W.: Ocena narażenia spawaczy na zanieczyszczenia wydzielające się w procesach spawania. Biul. Inst. Spawalnictwa 1998, 5, 54–64.
5. Matczak W., Chmielnicka J.: Relation between various chromium compounds and some other elements in fumes from manual metal arc stainless steel welding. Br. J. Ind. Med. 1993, 50, 244–251.
6. Matczak W., Gromiec J.: Evaluation of occupational exposure to toxic metals released in the process of aluminum welding. Appl. Occup. Environ. Hyg. 2002, 17, 4, 296–303.
7. Zeeman W.: Stan i prognoza rozwoju spawalnictwa polskiego do 2001 r. w powiązaniu z rozwojem przemysłu stalowego. Przegl. Spawalnictwa 1999, 4, 5.
8. Czech J., Winiowski A.: Spawanie metali nieżelaznych i lutowanie. Instytut Spawalnictwa, Gliwice 1997.
9. Penegelly M.J., Foster R.D., Groves J.A., Ellwood P.A., Turnbull G.B., Wagg R.M.: An investigation into the composition of solder fume. Ann. Occup. Hyg. 1994, 38, 5, 753–763.
10. Penegelly M.J., Groves J.A., Foster R.D., Ellwood P.A., Wagg R.M.: Development of a method for measuring exposure to resin acids in solder fume. Ann. Occup. Hyg. 1994, 38, 5, 767–776.
11. PN-Z-04008-7:2002: Ochrona czystości powietrza – pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników. Polskie Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 2002.



-
12. Occupational Safety and Health Administration: Analytical Methods Manual ICP Analysis of Metal/metalloid Particulates from Solder Operations. Method No ID 206. OSHA, Salt Lake City, Utah 1991. Adres autorki: Św. Teresy 8, 90-950 Łódź
Nadesłano: 3.10.2002
Zatwierdzono: 4.11.2002
13. Matczak W.: Antymon – metoda oznaczania. Podst. Metody Oceny Środow. Pr. 2000, 16, 3, z. 25, 34-40.

