

Ewa Gawęda

**ZAGROŻENIA CHEMICZNE W PROCESACH RAFINACJI METALI CIĘŻKICH\***

CHEMICAL HAZARDS INDUCED BY HEAVY METALS REFINING PROCESSES

Z Zakładu Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych

Centralnego Instytut Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie

**STRESZCZENIE**

**Wstęp.** Procesy rafinacji metali polegają na usuwaniu zanieczyszczeń znajdujących się w metalach produkowanych na skalę przemysłową. Pracownicy są tam przede wszystkim narażeni na metale (Cd, Pb, Cu i in.) i metaloidy (As, Se) oraz ich związki. Poza metalami w procesach rafinacji metali ciężkich zagrożenie stanowią pyły (od 2 do 50% SiO<sub>2</sub>) i kwas siarkowy. **Materiał i metody.** Przedstawiono wyniki pomiarów stężeń szkodliwych czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach rafinacji metali ciężkich w 2 polskich zakładach. Badaniami objęto kilkudziesięciu pracowników zatrudnionych przy produkcji: miedzi, ołowiu, siarczaniu niklu, cynku, kadmu i srebra. Cd, Ni, Se, Cu, Pb, Ag, As i Sb oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z kuetwą grafitową, natomiast Fe, ZnO (jako Zn), MgO (jako Mg) i CaO (jako Ca) – metodą ASA z płomieniem powietrze-acetylen a kwas siarkowy metodą podaną w PN-91/Z-04056/02. **Wyniki.** W obu zakładach stwierdzono duże stężenia ołowiu (na niektórych stanowiskach znacznie wyższe od wartości NDS), stężenia arsenu - od bardzo małych we wszystkich procesach w jednym z zakładów do wyższych od wartości NDS na niektórych stanowiskach w drugim. Ilości pozostałych pierwiastków są z reguły małe (ułamki NDS). Nie stwierdza się praktycznie w ogóle obecności antymonu i tlenku magnezu. **Wnioski.** Wyniki przeprowadzonych pomiarów wskazują na zróżnicowane zagrożenie metalami i metaloidami na objętych badaniem stanowiskach. W dalszych badaniach można zrezygnować z oznaczania Sb i MgO. Ołów należy oznaczać na wszystkich stanowiskach, pozostałe czynniki można oznaczać tam gdzie występują w ilościach wyższych od oznaczalności odpowiedniej metody. Med. Pr. 2003; 54 (6): 543–548

SŁOWA KLUCZOWE: metale ciężkie, procesy rafinacji, zagrożenia chemiczne, powietrze stanowisk pracy

**ABSTRACT**

**Background:** Processes of refining heavy metals consist in removing impurities, which can be found in metals produced on industrial scale. People involved in heavy metals refining processes are primarily exposed to metals (Pb, Cd, Cu), metalloids (As, Se) and metal compounds. Exposure to dusts (from 2 to 50% SiO<sub>2</sub>) and sulfuric acid is an additional hazard. **Materials and Methods:** The air concentrations of harmful chemical agents at heavy metals refining stations in two Polish Plants are presented. Several tens of workers employed in the processes of copper, lead, nickel sulfate, zinc, cadmium and silver production were examined. Concentrations of Cd, Ni, Se, Cu, Pb, Ag, As and Sb were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) with a graphite tube, whereas Fe, ZnO oxide (as Zn), MgO (as Mg) and CaO (as Ca) by AAS with air-acetylene flame, and sulfuric acid by method described in PN-91/Z-04056/02. **Results:** Lead concentrations in the samples collected in both Plants were often high (significantly exceeding Polish MAC values at some workstations). Arsenic concentrations ranged from very low in all processes in one Plant to very high, exceeding Polish MAC values, at some workstations in the other. In general, air concentrations of other agents were not high (fraction of MAC). The occurrence of antimony and magnesium oxide was not determined. **Conclusions:** The risk created by metals and metalloids at the workstations in two Plants was diversified. There is no need to determine Sb and MgO in further studies. Lead should be determined at all workstations, other agents can be determined at workstations with concentrations exceeding the determinability of relevant methods. Med Pr 2003; 54 (6): 543–548

KEY WORDS: heavy metals, refining processes, chemical hazards, workplace air

Nadesłano: 6.06.2003

Zatwierdzono: 30.10.2003

Adres autorki: Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: ewgaw@ciop.pl

© 2003, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi

**WSTĘP**

Procesy rafinacji metali polegają na usuwaniu zanieczyszczeń znajdujących się w metalach produkowanych na skalę przemysłową. Zanieczyszczenia stanowią przeważnie inne metale, które ulegają redukcji razem z metalem głównym. W procesach rafinacji wykorzystuje się różnice właściwości fizykochemicznych metali oraz wzajemne stosunki między nimi (rozpuszczalność, tworzenie związków chemicznych itp.). Procesy produkcji metali czystych są najczęściej realizowane w kilku etapach, np. produkcja miedzi elektrolitycznej (jest to miedź o najwyższym stopniu czystości – ok. 99,9%) obejmuje kolejno: produkcję żużla (jest tam 12–15% Cu), odmiedziowanie żużla (uzyskuje się produkt o zawartości

Cu około 70%), produkcję miedzi konwertorowej, miedzi rafinowanej ogniowo w piecach anodowych (99,2% Cu) i dopiero na końcu otrzymuje się miedź o najwyższej czystości – elektrolityczną. Niektóre metale stanowią produkt uboczny na jednym z etapów produkcji metalu głównego, np. na zakończenie procesu rafinacji cynku otrzymuje się cynk o czystości 99,99% i stop Zn-Cd zawierający do 95% Cd. Stop ten jest poddawany dalszemu procesowi rafinacji do uzyskania kadmu rafinowanego.

Celem badań rozpoczętych w 2002 r. jest ocena ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na czynniki chemiczne na stanowiskach rafinacji metali ciężkich. Podstawą tej oceny są pomiary stężeń czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy. Analiza danych uzyskanych za pośrednictwem stacji sanitarno-epidemiologicznych, a także wybranych zakładów, pozwoliła wytypować zakłady, w których prowadzone są badania w warunkach terenowych. Obydwa z wybranych zakładów są to zakłady duże (odpowiednio:

\* Praca wykonana w ramach programu wieloletniego „Dostosowywanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej” dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 2002-2004. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy. Zadanie nr I-3.05 pt. „Badania dla oceny i ograniczenia narażenia na szkodliwe czynniki chemiczne w procesach rafinacji metali ciężkich oraz opracowanie zaleceń do profilaktyki”. Kierownik zadania: dr E. Gawęda.

około 1500 i 500 pracowników zatrudnionych bezpośrednio na produkcji). Realizowane są w nich wszystkie najważniejsze procesy produkcji metali ciężkich prowadzone w Polsce, a więc: produkcji ołowiu, miedzi, srebra, kadmu, cynku oraz siarczaniu niklu. Ponadto inna jest np. technologia produkcji ołowiu czy srebra realizowana w pierwszym zakładzie, a inna w drugim. Stwarza to możliwość objęcia badaniami bardzo różnych w aspekcie narażenia zawodowego (zróżnicowane zagrożenia i różna ich wielkość) stanowisk pracy.

Dla procesów rafinacji metali (bez względu na zastosowany sposób) charakterystyczne jest to, że w powietrzu na stanowisku pracy znajduje się nie tylko metal główny, lecz również szereg innych, stanowiących jego zanieczyszczenia, często bardziej od niego toksycznych. Pracownicy są tam więc przede wszystkim narażeni na metale i ich związki oraz metaloidy (arsen, selen) i ich związki. Niektóre metale występujące na stanowiskach rafinacji metali ciężkich należą do najbardziej szkodliwych dla zdrowia czynników środowiska pracy, np. ołów, kadm, arsen. Występuje tam również narażenie na czynniki rakotwórcze, jak kadm, arsen, czy nikiel (1,2). Poza metalami w procesach rafinacji metali ciężkich zagrożenie stanowią pyły (od 2 do 50% SiO<sub>2</sub>) i takie związki nieorganiczne, jak kwas siarkowy.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań pierwszego etapu pracy. Ich celem była identyfikacja tych czynników, które należy objąć pomiarami w celu określenia ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na szkodliwe czynniki chemiczne na stanowiskach rafinacji metali ciężkich. Ocena narażenia na reprezentatywnych stanowiskach pracy zostanie przeprowadzona w trakcie realizacji kolejnego etapu projektu - w 2004 r.

W wyniku analizy danych uzyskanych z zakładów nt. realizowanych tam procesów zdecydowano, że dalszymi badaniami objęte zostaną następujące metale i metaloidy: **miedź** (dymy tlenków), **nikiel**, **kadm**, **ołów**, **cynk** (interpretację wyników należy przeprowadzać w odniesieniu do ujętego w wykazie NDS i NDN tlenku cynku), **srebro**, **selen**, **arsen**, **antymon**, **żelazo** (tlenki żelaza), **tlenek magnezu** i **tlenek wapnia**, a ponadto **kwas siarkowy**.

## MATERIAŁ I METODY

Punktem wyjścia do przeprowadzenia badań identyfikacyjnych i oceny narażenia zawodowego było opracowanie (lub zaadaptowanie) odpowiednich metod oznaczania wybranych metali w powietrzu na stanowiskach pracy. Opracowana w ramach niniejszego projektu procedura oznaczania szeregu pierwiastków z jednej próbki powietrza (3) stanowi podstawę projektu polskiej normy. Na wstępie przyjęto założenie, że w badanym powietrzu znajduje się jednocześnie 6 pierwiastków, które można oznaczać łącznie. Do przeprowadzenia oceny łącznego narażenia przynajmniej na poziomie 1/2 wartości dopuszczalnej w przypadku jednoczesnego występowania 6 czynników należy mieć możliwość ich oznaczania od poziomu 1/12 wartości NDS każdego z nich.

Niektóre obecne w badanym powietrzu czynniki są zaliczane do rakotwórczych (arsen, czy nikiel). Chociaż ocenę narażenia dla czynników rakotwórczych należy przeprowadzać oddzielnie pożądanym jest dysponowanie w ich przypadku metodami bardzo czułymi, bowiem stwierdzenie obecności takiego czynnika nawet na poziomie ułamka wartości NDS (np. 1/10) stanowi użyteczną informację w aspekcie planowania badań w dłuższym okresie w świetle formalnego dopuszczenia w polskich normach możliwości zastosowania tzw. „profesjonalnego osądu” (4). Ponieważ metody oznaczania poszczególnych metali podane w polskich normach umożliwiają na ogół ich oznaczanie od 1/4 wartości NDS, a zastosowanie metody płomieniowej ASA nie pozwala na ogół na pomiar ich stężeń na znacznie niższym poziomie, dla takich pierwiastków, jak: Pb, Cu, As czy Se, opracowano metody z zastosowaniem ASA z kuetą grafitową. Natomiast do oznaczania metali, takich jak cynk, zaadaptowano metody podane w odpowiednich polskich normach.

Pomiary stężeń metali i ich związków w powietrzu na wybranych stanowiskach pracy przeprowadzono z zastosowaniem metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej z:

- płomieniem powietrze-acetylen - CaO (jako Ca), MgO (jako Mg), tlenki żelaza (jako Fe), ZnO (jako Zn),
- kuetą grafitową i korekcją tła Zeemana - kadm, nikiel, selen, srebro, miedź (dymy tlenków), ołów, antymon, arsen.

Próbki powietrza pobierano na filtry membranowe o średnicy porów 0,85 µm. Roztwory analizowanych próbek przygotowano w następujący sposób: filtr z pobrana próbka umieszcza się w zlewce teflonowej o pojemności około 50 ml i mineralizuje na płycie grzejnej z użyciem kwasu azotowego w temperaturze około 140°C. Zmineralizowaną pozostałość należy przenieść ilościowo z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego do kolby o pojemności 25 ml. Następnie pobiera się określone objętości roztworu i sporządza roztwory do oznaczania poszczególnych metali (krotność rozcieńczenia dobrano tak, aby uzyskać założony poziom oznaczania - 1/12 wartości NDS) w rozcieńczonym roztworze HNO<sub>3</sub> (3). Opracowano również alternatywny sposób przygotowania roztworu próbki do oznaczania: z użyciem kwasów azotowego i solnego. Użycie mieszaniny kwasów azotowego i solnego do mineralizacji próbki w celu oznaczania metali z zastosowaniem ICP-AES zaleca m.in. norma ISO 15202-2 (5). Odzysk poszczególnych metali z filtra zarówno dla 1. jak i 2. sposobu jest wysoki: powyżej 97%, współczynnik zmienności współczynnika odzysku jest niższy od 4% (3).

Kwas siarkowy oznaczano zgodnie z PN-91/Z-04056/02 (6).

## Stosowana aparatura

- spektrofotometr absorpcji atomowej SP9 firmy Pye Unicam (Anglia) wyposażony w:
  - lampy z katodą wnekową do oznaczania cynku, żelaza, magnezu i wapnia,
  - komputer SP9 firmy Pye Unicam PU 9090,

- kompresor powietrza PU 9003 firmy Pye Unicam (strumień objętości powietrza 4,5 l/min),

■ spektrofotometr absorpcji atomowej SpectrAA 880 firmy Varian (Australia), w pełni zautomatyzowany wyposażony w:

- automatyczny dozownik próbek,  
- lampy z katodą węgłową do oznaczania poszczególnych pierwiastków (dla arsenu, selenu były to lampy o wysokiej jasności, tzw. UltraAA),

- kuwety grafitowe pokrywane pirolitycznie  
■ spektrofotometr PU 8740 UV/VIS, firmy Philips (Anglia).

■ aspiratory indywidualne: AP-2, firmy TWO-MET (Polska); GiLAir, firmy Gilian (USA).

Badaniami objęto kilkanaście stanowisk pracy (na każdym po 2-3 pracowników wykonujących podobne czynności) w 2 krajowych zakładach rafinacji metali ciężkich (Zakład I i Zakład II). Próbki powietrza pobierano zgodnie z zasadami dozometrii indywidualnej podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002 (7). Strumień objętości wynosił: od 1,3 do 1,8 l/min. Na stanowisku pobierano po 1-3 próbek (w czasie od 30 do 330 min). Próbki pobierano w marcu/kwietniu 2003 r.

## WYNIKI

**Zakład I.** Prowadzone procesy: rafinacja ołowiu, rafinacja miedzi, rafinacja srebra, produkcja siarczanu niklu(I)

**Zakład II.** Prowadzone procesy: rafinacja cynku, rafinacja ołowiu, rafinacja kadmu. W zakładzie tym jest też okresowo prowadzona produkcja srebra. W czasie pobierania próbek powietrza proces ten nie był realizowany.

Wyniki pomiarów stężeń metali i metaloidów w próbkach powietrza na stanowiskach pracy w Zakładzie I i Zakładzie II przedstawiono w tabelach I i II.

Ponieważ celem badań było wskazanie tych szkodliwych czynników chemicznych, które należy uwzględnić przy przeprowadzaniu oceny narażenia zawodowego - a więc ukięrowanie dalszych pomiarów, w tabelach podano jedynie zakresy stężeń w powietrzu poszczególnych oznaczanych czynników, nie obliczano natomiast wskaźników narażenia. Badania te były w pewnym stopniu prowadzone w sposób tendencyjny, wybrano bowiem do nich raczej tych pracowników, dla których w wyniku profesjonalnego oglądu przewidywano największe narażenie. Niektóre próbki pobrano nawet w miejscach, gdzie spodziewana była zwiększona emisja szkodliwych czynników chemicznych. Ponadto przeprowadzone badania umożliwiły sprawdzenie opracowanej na wstępie metody oznaczania wybranych metali i metaloidów w powietrzu na stanowiskach pracy, a w szczególności opracowanego na podstawie badań laboratoryjnych sposobu przygotowania do oznaczania roztworu analizowanej próbki, w warunkach terenowych.

Analiza rozdziału dotyczącego sposobu przygotowania próbki w znormalizowanych metodach oznaczania poszczególnych metali wskazuje na to, że optymalną metodą

przygotowania roztworu analizowanej próbki zawierającej oznaczanie metale powinna być jej mineralizacja na gorąco z użyciem kwasu azotowego. Podane tam sposoby różnią się w szczegółach, ale ogólna zasada jest identyczna. Filtr, na który pobrano próbkę powietrza umieszcza się w zlewce i dodaje stężony kwas azotowy. Filtry mineralizuje się na płycie grzejnej w temperaturze około 140°C. Po odparowaniu roztworu prawie do sucha operację się powtarza, a następnie dodaje do zlewki rozcieńczony kwas azotowy i przenosi ilościowo jej zawartość do kolby pomiarowej kilkoma porcjami rozcieńczonego kwasu azotowego. Po uzupełnieniu zawartości kolby do kreski roztworem kwasu azotowego oznacza się określony metal metodą podaną w odpowiedniej normie. W niektórych metodach zaleca się mieszaniny kwasów, np. w przypadku arsenu oprócz kwasu azotowego stosuje się dodatek kwasu siarkowego, a w przypadku antymonu kwas azotowy i solny. Podana w załączniku C normy ISO 15202-2 (5) metodyka oparta jest na podobnej zasadzie - z użyciem mieszaniny kwasu azotowego i solnego. Przy tym, jak zaznaczono w tej normie, kwas solny jest potrzebny jedynie w przypadku obecności w badanym powietrzu (a więc i na filtrze) niektórych związków, takich metali jak Ag, Pb, Sb, Se.

Wstępnie przyjęto, że dla arsenu i tych jego związków, których można się spodziewać w powietrzu na stanowiskach rafinacji metali ciężkich odpowiedni powinien być sposób mineralizacji próbki z użyciem samego kwasu azotowego. Użycie kwasu siarkowego w metodzie ASA z kuetą grafitową jest niekorzystne z uwagi na fakt, że jego obecność w roztworze analizowanej próbki powoduje wyraźnie zmniejszenie trwałości kuwety grafitowej, a w związku z tym zwiększenie kosztów analizy. Dlatego tak ważne było sprawdzenie opracowanej metodyki na rzeczywistych próbkach a nie tylko na roztworach wzorcowych.

Jak wykazały przeprowadzone badania do przygotowywania roztworów próbek powietrza zawierających metale i metaloidy obecne na stanowiskach rafinacji metali ciężkich można z powodzeniem zastosować sposób z kwasem azotowym. Dla wszystkich pobranych na stanowiskach pracy próbek powietrza uzyskano idealnie przezroczyste, klarowne roztwory. W szczególności można stwierdzić, że sposób przygotowania roztworu analizowanej próbki z kwasem azotowym jest odpowiedni dla ołowiu, kadmu, srebra, arsenu, cynku i miedzi, których oznaczono stosunkowo duże ilości. Badania przeprowadzono również dla procesu produkcji selenu technicznego, chociaż nie można tego procesu zaliczyć do procesów rafinacji metali ciężkich. Jest on jednak prowadzony na Wydziale Metali Szlachetnych w Zakładzie I, tak jak i procesy rafinacji srebra. Również dla tych próbek uzyskano klarowne roztwory, co pozwala przyjąć, że i dla selenu (oraz jego związków) można stosować kwas azotowy. Z wymienionych w normie ISO metali (a właściwie niektórych związków metali) nie można było sprawdzić jedynie metodyki dla antymonu, którego obecności na objętych badaniami stanowiskach praktycznie nie stwierdzono.

**Tabela I.** Poziomy stężeń czynników chemicznych w próbkach powietrza pobranych w Zakładzie I  
**Table I.** Concentrations of chemical agents in air samples collected at workstations in Plant I

Proces Process	Stanowisko Workstation	Stężenie czynnika w próbce Tube concentrations mg/m <sup>3</sup>								
		Pb	Cu	As	Ni	Ag	Se	ZnO	Fe	inne Others
Rafinacja miedzi Copper refining	wytapiacz metali nieżelaznych Smelting of non-ferrous metals	0,258– 0,046	0,092– 0,386	0,006– 0,030	ślad Trace	0,005– 0,014	n.w.	0,11 (p.o.)– 1,67	0,18 (p.o.)– 0,39	CaO: 0,15–0,55
	rafiniarz metali nieżelaznych Refining of non-ferrous metals	0,046– 0,472	0,109– 0,279	0,010– 0,047	ślad Trace	0,003– 0,040	ślad Trace	ślad Trace	ślad Trace	CaO: 0,17– 0,46
	spustowy metalu i żużla Casting of metal and slag	0,082– 0,264	0,052– 0,185	0,004– 0,032	ślad Trace	0,003– 0,030	n.w.	ślad Trace	n.w.	CaO: 0,25–0,73
	rafiniarz – pomiar stacjonarny Refining – stationary measurement	0,062– 0,321	0,111– 0,208	0,024– 0,090	ślad Trace	0,007– 0,078	ślad Trace	ślad Trace	0,20–0,67	CaO: 0,65– 1,07 Sb: ślad Sb: trace
Elektrorefinacja miedzi Copper electrorefining	elektrolizerowy Electrolizer	0,012– 0,017	0,034– 0,038	0,001– 0,002	n.w.	0,003– 0,004	n.w.	n.w.	ślad Trace	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0,08–0,14
	wymieniacz elektrod Echange of electrodes	0,014– 0,018	0,01–0,03	0,0002 (p.o.)– 0,0003 (p.o.)	n.w.	0,003– 0,004	n.w.	n.w.	n.w.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0,10–0,26
Rafinacja ołowiu Lead refining	piecowy Furnace operation	0,233– 0,925	0,024– 0,104	0,009– 0,042	n.w.	0,002– 0,027	n.w.	0,09 (p.o.)– 0,28	ślad Trace	CaO 0,035 (p.o.)–0,64
Produkcja srebra Silver production	ługowniczy szlamu anodowego Leaching of anodic sludge	0,038– 0,140	0,038– 0,115	0,001– 0,047	0,015– 0,040	0,034– 0,052	ślad Trace	ślad Trace	ślad Trace	CaO: 0,11–0,74 Sb: ślad Sb: trace
	operator pieca Kaldo Kaldo furnace operation	0,040– 0,144	0,019– 0,023	0,003– 0,011	ślad Trace	0,038– 0,051	0,038– 0,087	n.w.	n.w.	CaO: 0,06 (p.o.)– 0,57
Produkcja siarczanu niklu Nickel sulfate production	aparatuszy oczyszczalni elektrolitu Electrochemical cleaning	0,027– 0,046	0,019– 0,046	0,002– 0,006	0,0025– 0,013	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0,08–0,14 CaO: ślad CaO: trace
Produkcja selenu technicznego Production of technical selenium	aparatuszy produkcji selenu Operation of selenium production	0,008– 0,014	ślad Trace	0,001– 0,003	n.w.	0,004– 0,040	0,022– 0,470	n.w.	n.w.	CaO: 0,12–0,26

p.o. – poniżej oznaczalności.

p.o. – below determinability.

n.w. – nie wykryto.

n.w. – not detected.

Ślad – określenie nie ma charakteru ilościowego; chodziło o zaznaczenie tych przypadków, dla których zmierzony sygnał był zauważalnie wyższy od sygnału tła.

Trace – not a quantitative denotation, used only to identify cases, in which the measured signal noticeably exceeded the background.

Oznaczalność stosowanych metod (dla objętości pobranego powietrza – 500 l):

The determinability of the methods used (for the volume of air collected – 500 l):

Pb – 0,002 mg/m<sup>3</sup>

Cd – 0,0003 mg/m<sup>3</sup>

As – 0,0004 mg/m<sup>3</sup>

ZnO – 0,2 mg/m<sup>3</sup>

Ni – 0,01 mg/m<sup>3</sup>

Cu – 0,004 mg/m<sup>3</sup>

Se – 0,004 mg/m<sup>3</sup>

Sb – 0,02 mg/m<sup>3</sup>

Ag – 0,002 mg/m<sup>3</sup>

MgO – 0,2 mg/m<sup>3</sup>

CaO – 0,07 mg/m<sup>3</sup>

Fe – 0,2 mg/m<sup>3</sup>.

**Tabela II.** Poziomy stężeń czynników chemicznych w próbkach powietrza pobranych w Zakładzie II  
**Table II.** Concentration of chemical agents in air samples collected at workstations in Plant II

Proces Process	Stanowisko Workstation	Stężenie czynnika w próbce Tube concentrations mg/m <sup>3</sup>								
		Pb	Cd	As	ZnO	Ag	Se	Ni	Fe	inne Others
Prażenie rud cynkowo- ołowiowych Roasting of zinc and lead ore	wytapiacz – odlewacz metali nieżelaznych Smelting of non- ferrous metlas	0,031– 0,075	0,001– 0,005	do to 0,002	0,16 (p.o.)– 0,32	śląd Trace	n.w.	n.w.	śląd Trace	CaO: 0,09–0,35
	operator urządzeń spiekalni Sintering	0,055– 0,088	0,008– 0,016	n.w.	0,06 (p.o.)– 0,62	n.w.	n.w.	n.w.	śląd Trace	CaO: 0,03 (p.o.)–0,22
Produkcja cynku i ołowiu w postaci surowej Production of zinc and lead in a raw form	wytapiacz metali nieżelaznych Smelting of non- ferrous metals	0,055– 0,080	0,002– 0,003	0,001– 0,008	0,30– 1,07	śląd Trace	śląd Trace	n.w.	śląd Trace	CaO: 0,06 (p.o.)– 0,27
Produkcja kadmu Cadmium production	wytapiacz metali nieżelaznych Smelting of non- ferrous metals	0,053– 0,115	0,003– 0,008	n.w.	śląd Trace	n.w.	n.w.	n.w.	śląd Trace	CaO: 0,06 (p.o.)–0,18 Sb: śląd Sb: trace
Rafinacja ołowiu Lead refining	wytapiacz-odlewacz metali nieżelaznych Smelting of non- ferrous metals	0,208– 0,497	0,008– 0,013	0,001– 0,003	0,13 (p.o.)– 0,22	śląd Trace	n.w.	n.w.	śląd Trace	CaO: 0,07–0,16
Rafinacja cynku Zinc refining	rafiniarz metali nieżelaznych Refining of non- ferrous metals	0,009– 0,046	0,0015– 0,006	do to 0,002	0,22– 0,95	śląd Trace	n.w.	n.w.	n.w.	MgO: śląd MgO: trace Cu: śląd Cu: trace
	rektyfikatorowy Rectification	0,027– 0,071	0,003– 0,005	0,0012– 0,0014	0,30– 2,08	śląd Trace	n.w.	n.w.	n.w.	CaO: do 0,22 to 0,22

Oznaczenia skrótów, jak w tabeli I.  
Abbreviation are explained in Table I.

## OMÓWIENIE I WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych pomiarów wskazują na zróżnicowane zagrożenie metalami i metaloidami w powietrzu środowiska pracy w zakładach produkujących metale nieżelazne.

Największy problem w procesach rafinacji metali ciężkich jest jak się wydaje z ołowiem. Stężenia ołowiu w pobranych próbkach są często wyższe od wartości NDS (0,05 mg/m<sup>3</sup>) i to zarówno w Zakładzie I jak i II.

Obecności kadmu w Zakładzie I nie stwierdzono, natomiast w Zakładzie II jego stężenia w próbkach powietrza są stosunkowo duże, jednak z reguły nie wyższe od wartości NDS (0,01 mg/m<sup>3</sup>), a jeżeli nawet, to nieznacznie. Z kolei w Zakładzie II nie stwierdzono obecności niklu.

Zmierzone w Zakładzie II stężenia arsenu są bardzo małe. Jedynie w jednym przypadku stężenie As w próbce jest wyższe od 1/2 wartości NDS (0,01 mg/m<sup>3</sup>). W Zakładzie I arsen występuje we wszystkich procesach, przy czym szczególnie duże ilości stwierdzono w procesach rafinacji miedzi (stanowiska wytapiacza i rafiniarza). Na tych stanowiskach pracy stwierdzono również duże stężenia miedzi.

Ilości pozostałych oznaczanych pierwiastków są w Zakładach I i II z reguły małe (ułamki NDS). Nie stwierdza się praktycznie w ogóle obecności antymonu, tlenu magnezu, na jednym tylko stanowisku oznaczono żelazo. Ilości kwasu siarkowego, którego obecność była oczekiwania w niektórych procesach, są niewielkie.

W dalszych badaniach z oznaczania antymonu i tlenu magnezu można w ogóle zrezygnować. Ołów należy oznaczać na wszystkich stanowiskach, pozostałe czynniki można oznaczać tam, gdzie występują w ilościach wyższych od oznaczalności odpowiedniej metody. Czynniki rakotwórcze powinno się oznaczać wszędzie tam, gdzie stwierdza się mierzalne wartości ich stężeń.

Z uwagi na fakt obowiązywania od połowy 2003 r. zmienionej definicji wartości NDSch, w dalszych pomiarach zostanie również zmieniona strategia pobierania próbek powietrza w celu oceny zgodności warunków pracy z NDSch (4,8).

Przewiduje się również oznaczanie stężeń pyłu (pył całkowity, frakcja respirabilna), chociaż jak wynika z danych uzyskanych z Zakładów stężenie pyłu jest na stanowiskach rafinacji metali ciężkich, małe.

## PIŚMIENNICTWO

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 6 stycznia 2003 r. zmieniające rozporządzenia w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. DzU nr 36, poz. 314, 2003.
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, 1996.
3. Gawęda E.: Metale i metaloidy oraz ich związki na stanowiskach rafinacji metali ciężkich – metoda oznaczania. *Podst. Metod. Oceny Środ. Pr.* 2003, 4 (38): 111–119.
4. Gawęda E., Gromiec J.P.: Ocena narażenia zawodowego na czynniki chemiczne wg Polskich Norm. *Normalizacja* 2003; 5: 13–16.
5. ISO 15202-2: Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – Part 2. Sample preparation. International Organization for Standardization, Geneva 2001.
6. PN-91/Z.04056/02: Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości kwasu siarkowego i trójtlenku siarki. Oznaczanie kwasu siarkowego i trójtlenku siarki metodą turbidymetryczną. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991.
7. PN-Z-04008-7:2002: Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002.
8. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833, 2002.