

Wanda Matczak
Jan Gromiec

NARAŻENIE ZAWODOWE NA GAZY WYDZIELAJĄCE SIĘ W PROCESACH SPAWANIA STALI NISKO- I WYSOKOSTOPOWYCH*

OCCUPATIONAL EXPOSURE TO GASES EMITTED IN MILD AND STAINLESS STEEL WELDING

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 była ocena narażenia spawaczy na gazy (NO_x , NO_2 , CO , CO_2 , O_3) oraz dobór optymalnych metod ich oznaczania. Badaniami objęto pracowników stoczni i zakładów metalowych, wykonujących spawanie i cięcie stali nisko i wysokostopowych, przy użyciu różnych metod (ręczne spawanie elektrodą otuloną, spawanie w osłonie gazów ochronnych, cięcie palnikiem, plazmą, laserem i zgrzewanie). Na stanowiskach pracy spawaczy przeprowadzono indywidualne i stacjonarne pomiary stężeń gazów dla oceny średnich ważonych stężeń gazów (NDS) i stężeń chwilowych (NDSCh). Do oznaczania tlenków azotu zastosowano metody manualne: spektrofotometryczną z aspiracyjnym pobieraniem próbek do pochłaniaczy ciekłych i stałych oraz chromatografii jonowej z dyfuzyjnym pochłanianiem próbek do pochłaniaczy stałych. Do oznaczania wszystkich gazów zastosowano metody automatyczne: wykrywacze rurkowe aspiracyjne i dyfuzyjne oraz analizatory – optyczny i elektrochemiczny. Oznaczone stężenia gazów na ocenianych stanowiskach pracy były w zasadzie bezpieczne dla zdrowia spawaczy, nie przekraczały odpowiednich wartości NDS, jednakże sporadycznie przekraczane były wartości NDSCh ozonu i tlenków azotu. Udział NO_2 : NO_x wynosił średnio 1 : 4. Optymalna metoda oznaczania tlenków azotu (zgodnie z obowiązującym normatywem higienicznym) powinna umożliwiać oznaczenie NO_x bezpośrednio lub pośrednio przez równoczesny pomiar NO i NO_2 . Do oznaczania niskich stężeń NO_x na stanowiskach pracy spawaczy potwierdzono przydatność spektrofotometrycznej metody z pochłanianiem do płuczek. Med. Pr. 2001; 52; 6; 423–436

SŁOWA KLUCZOWE: ocena narażenia, gazy spawalnicze, przegląd metod oznaczania, tlenki azotu, ozon, tlenki węgla

ABSTRACT The objective of this work was to select optimal methods for determination of toxic gases (NO_x , NO_2 , CO , CO_2 , O_3) and to evaluate occupational exposure of welders to those gases. The survey covered workers employed in shipyards, and other metal product fabrication plants engaged in welding mild and stainless steel by different techniques (manual metal arc, metal active gas, tungsten inert gas welding; gas, plasma, laser cutting and resistance welding).

Personal and stationary air samples were collected to determine time weighted average (TWA) and short-term concentrations of gases. For determination of nitrogen oxides the following analytical techniques were employed: spectrophotometry with collection on liquid and solid sorbents and ion chromatography with collection on solid sorbents. All the gases were determined also by automatic or direct reading methods: flow or diffusion detector tubes and photometric and electrochemical analysers. The determined TWA concentrations were below respective Maximum Allowable Concentrations (MAC) but exposure limits for short term exposure were exceeded in some cases. The average NO_2 i NO_x ratio was 1 : 4. According to Polish regulations regarding the MAC value for nitrogen oxides the analytical method should enable determination of total NO_x by either direct or indirect simultaneous determination of both NO and NO_2 . The applicability of the spectrophotometric method of analysis of atmospheric NO_x to determination of low NO_x concentrations at welders working posts has been confirmed. Med Pr 2001; 52; 6; 423–436

KEY WORDS: exposure assessment, welding gases, review of analytical methods, nitrogen oxides, ozone, carbon oxides

WSTĘP

Spawanie i procesy pokrewne należą do najbardziej rozpowszechnionych technologii stosowanych w obróbce metali i związane są z emisją toksycznych dymów: cząstek stałych i gazów. Skład dymów zależy od metody spawania i materiału spawanego, materiałów pomocniczych i parametrów spawania. Wydzielające się gazy: tlenek węgla (CO) i ditlenek węgla (CO_2) - mogą pochodzić np. z rozkładu otulin elektrod, mogą być składnikami gazów ochronnych lub produktami spalania w płomieniu (przy spawaniu gazowym); tlenki azotu (NO_x) i ozon (O_3) - powstają w reakcjach utleniania wysokotemperaturowego lub fotoutleniania (pod wpływem promieniowania ultrafioletowego z zakresu 100–200 nm) między składnikami powietrza. Stężenie i stosunek tlenku i ditlenku azotu (NO/NO_2) wzrastają wraz z temperaturą i zmieniają się od 4 : 1 w pobliżu łuku do 1 : (1–1,5) na stanowisku spawania. W powstającej mieszaninie gazów ustala się stan równowagi: $\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$,

który może być zakłócony, jeżeli nastąpi zmiana stężeń ozonu lub tlenku azotu.

Reakcję tę wykorzystuje się w celu obniżenia stężenia ozonu, stosując w używanych do spawania gazach ochronnych (np. argonie) niewielki dodatek NO . Również wysokie stężenie pyłu spawalniczego może eliminować ozon.

Opracowano wiele metod oznaczania NO , NO_2 , O_3 , CO i CO_2 w powietrzu środowiska pracy przy użyciu technik manualnych lub automatycznych. Jednakże, ze względu na to, że współwystępujące podczas spawania gazy stanowią układ reaktywny, stosowanie niektórych metod użytecznych dla pojedynczych gazów może być mało przydatne do oznaczania ich w mieszaninie ze względu na niską specyficzność. W niektórych krajach opracowane zostały normy ustalające zakres pomiarów zanieczyszczeń gazowych w środowisku pracy spawaczy (1,2). Ustalenia w tym zakresie zawarto również w normie międzynarodowej DIN EN ISO 10882-2 (3). Normy podają trzy techniki pomiarowe (analizator, wykrywacze rurkowe, metody manualne) oraz zakres ich stoso-

* Praca wykonana w ramach zadania finansowanego z dotacji na działalność statutową nr IMP 4.2 pt. „Narażenie na gazy wydzielające się w procesach spawania - dobór optymalnych metod oceny”. Kierownik zadania: dr W. Matczak.

wania do poszczególnych zanieczyszczeń gazowych. Analizatory zalecane są do oznaczania wszystkich zanieczyszczeń gazowych powstających w procesach spawania: O_3 – fotometryczne i chemiluminescencyjne, CO – oparte na dyspersyjnej i niedyspersyjnej absorpcji w podczerwieni, CO_2 – niedyspersyjnej absorpcji w podczerwieni, NO – chemiluminescencyjne. Wykrywacze rurkowe zalecane są do oznaczania CO, CO_2 , NO_x . Metody manualne ogólnie nie są zalecane, chociaż dopuszcza się ich stosowanie do oznaczania: CO – chromatografii gazowej wg OSHA ID 210 (4), CO_2 – chromatografii gazowej wg OSHA ID 172 (5), NO_2 – pochłanianie na sitach molekularnych pokrytych trietanolaminą i pomiar metodą spektrofotometryczną (z odczynnikami Griess-Saltzmana) wg NIOSH 6014 (6), lub chromatografii jonowej wg OSHA ID 182 (7), lub też dyfuzyjne pochłanianie na siatkach powlekanych trietanolaminą i pomiar spektrofotometryczny wg NIOSH 6700 (8); NO – pochłanianie na sorbencie stałym, składającym się z trzech sekcji, z których pierwszą i ostatnią stanowią sita molekularne pokryte trietanolaminą, pochłaniające NO_2 , a środkową jest utleniacz $NO \rightarrow NO_2$ i pomiar spektrofotometryczny wg NIOSH 6014 (6) lub metodą chromatografii jonowej wg OSHA ID 190 (9).

W kraju do oznaczania gazów NO_x i O_3 powszechnie stosowane są metody spektrofotometryczne z pobieraniem próbek do ciekłych pochłaniaczy, co ogranicza możliwość ich stosowania wyłącznie do pomiarów stacjonarnych. Do oznaczania gazów stosowane są następujące metody:

- ozon – metoda spektrofotometryczna PN-Z-04007-2 (10), polegająca na równoległym pobieraniu powietrza do dwóch płuczek, zawierających roztwór jodku potasowego. Jedną z płuczek poprzedza pochłaniacz ozonu. Zawartość ozonu określa się metodą jodowo-skrobiową na podstawie różnicy między ilością wydzielonego jodu w obu płuczkach (metoda specyficzna wobec tlenków azotu);

- tlenki azotu NO_x – metoda spektrofotometryczna wg PN-74/Z-04009.07 (11), polegająca na izolacyjnym pobieraniu próbek, pochłanianiu NO_x w mieszaninie utleniającej i reakcji z kwasem fenolodisulfonowym. Ponadto do oznaczania tlenków azotu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowana jest metoda spektrofotometryczna wg Leo i Suwalskiej, 1980 (12). Natomiast do oznaczania tlenków azotu w powietrzu atmosferycznym między innymi stosowana jest metoda spektrofotometryczna, wg Katalogu Domka, 1990 (13), polegająca na utlenianiu tlenu azotu do ditlenku azotu w zakwaszonym roztworze manganianu (VII) potasu i absorpcji ditlenku azotu z powietrza oraz powstałego w wyniku utleniania tlenu azotu w zasadowym roztworze arsenianu (III) sodu, redukującego utworzone azotany (V) do azotanów (III), a następnie reakcji diazowania kwasu sulfanilowego, wchodzącego w skład roztworu pochłaniającego oraz sprzęgnięcie powstałego związku z N-(1-naftylo)-etylenodiaminą;

- ditlenek azotu NO_2 – metoda z zastosowaniem wykrywaczy rurkowych, o krótkim czasie pobierania próbki z bezpośrednim odczytem wg PN-ISO 8761:1993 (14), wykorzystująca jeden z kilku odpowiednich układów reagujących np.

N,N'-dwufenylobenzydyny, dwuchlorowodorku N-(1-naftylo)-etylenodiaminy i o-toluidyny (obecność ozonu powoduje zawyżenie wyniku oznaczania); – metoda chromatografii jonowej z pasywnym pobieraniem próbek (15) (możliwa do stosowania jedynie przez laboratoria odpowiednio wyposażone). Aby oznaczyć NO_x , dla których ustanowiony jest normatywny higieniczny, należy wykonać dodatkowo oznaczenie NO;

- tlenek węgla CO – metoda konduktometryczna wg PN-74/Z-04094.02 (16) i metoda z zastosowaniem wykrywaczy rurkowych, o krótkim czasie pobierania próbki z bezpośrednim odczytem wg PN-ISO 8760:1993 (17) z wykorzystaniem jednego z kilku układów reagujących, np. siarczanu (IV) potasowo-palladowego lub pięciotlenku jodu (fosfina i fosgen dają podobne zabarwienie, natomiast acetylen czarne zabarwienie wskaźnika);

- ditlenek węgla CO_2 – metody wg PN-74/Z-04095.01 (18) – miareczkowa z wodorotlenkiem strontowym i wg PN-74/Z-04095.02 (19) – polegająca na reakcji ditlenku węgla z roztworem wodorotlenku potasowego, w wyniku czego następuje zmniejszenie objętości próbki badanego gazu.

Praktycznie do oznaczania NO_x i O_3 używane są powszechnie wykrywacze rurkowe, za pomocą wykrywaczy rurkowych, jako jedynej stosowanej metody, oznaczane są CO i CO_2 . Ponadto pojawiły się dostępne w handlu analizatory przeznaczone do ciągłych lub krótkotrwałych pomiarów stężeń gazów. Opracowana została również strategia pomiarów wykonywanych za pomocą urządzeń do bezpośredniego odczytu lub o krótkim jednostkowym czasie pobierania próbki (20). W tej sytuacji niezbędne wydaje się przeprowadzenie metodycznych badań porównawczych, dotyczących pomiarów stężeń gazów wydzielających się w procesach spawania i ocena przydatności stosowanych metod oznaczania.

Celem pracy jest wyjaśnienie, na jakie toksyczne gazy oraz w jakim zakresie stężeń narażeni są spawacze, stosujący różne techniki i materiały spawalnicze oraz dobór optymalnych metod umożliwiających ich oznaczanie w warunkach narażenia złożonego.

MATERIAŁ I METODY

Materiały spawalnicze

Badaniami objęto pracowników spawających stale niskostopowe (40 osób w dwóch zakładach produkcyjnych):

- w stoczni – pracujących przy budowie statków na wydziałach prefabrykacji kadłubów i obróbki blach i wykonujących spawanie i cięcie stali niskostopowych, przy użyciu metod, takich jak: spawanie w osłonie ditlenku węgla (CO_2) (Metal Active Gas, MAG), ręczne spawanie elektrodą otuloną (Manual Metal Arc, MMA), cięcie ręczne i automatyczne palnikiem tlen-acetylen oraz cięcie plazmą. Stosowano stal niskostopową, konstrukcyjną o podwyższonej wytrzymałości ST-41, z zabezpieczeniem antykorozyjnym, etylok-

rzemianowym, o niskiej zawartości cynku. Do spawania w osłonie CO₂ stosowano drut rdzeniowy (Sefdual 100c). Ręczne spawanie wykonywano elektrodą zasadową EB 146. Podczas spawania nie stosowano odciągów miejscowych.

■ w zakładach metalowych – wytwarzających urządzenia do gastronomii ze stali wysokostopowych i wykonujących spawanie elektrodą otuloną (MMA) oraz w osłonie gazów ochronnych (CO₂ – Ar) metodami MAG i TIG (Tungsten Inert Gas), a także wykonujących cięcie laserem. Stosowano stal wysokostopową chromowo-niklową typu 19 % Cr, 9% Ni. Do spawania MMA stosowano elektrodę zasadową ES 20-10-6B, do spawania MAG i TIG – druty SPG3Si (w osłonie 80%Ar i 20 % CO₂) oraz SP06H19N9 (w osłonie 98% Ar i 2% CO₂). Przy spawaniu MAG/MMA czynny był odciąg miejscowy i ogólna wentylacja mechaniczna, przy spawaniu TIG tylko ogólna wentylacja mechaniczna.

Metody oznaczania gazów spawalniczych

Metody manualne – oznaczanie tlenków azotu

Oznaczanie ditlenku azotu (NO₂) metodą spektrofotometryczną Griessa-Ilosvaya, z pochłanianiem do płuczek, wg Leo, Suwalska, 1980 (metoda stacjonarna) (12). Ditlenek azotu obecny w badanym powietrzu pochłania się w zasadowym roztworze arsenianu (III) sodu, w którym to środowisku następuje ilościowa przemiana ditlenku azotu w azotan (III) sodu. Jony azotan (III) oznacza się w reakcji diazowania kwasu sulfanilowego, wchodzącego w skład roztworu pochłaniającego oraz sprzęgnięcia powstałego związku z N-(1-naftylo)-etylenodiaminą. Intensywność zabarwienia proporcjonalną do stężenia pochłoniętego ditlenku azotu mierzy się spektrofotometrycznie, przy długości fali 540 nm. Parametry metody podano w tabeli I^a. Próbkę powietrza pobierano zgodnie z normą PN-89/Z-04008.07 (21), tj. 5 próbek na zmianę roboczą dla oceny średniego ważonego stężenia, w sposób ciągły, obejmując efektywny czas pracy spawaczy minimum 6 godz., czas pobierania próbki 25–75 min, przepływ 0,15–0,2 l/min; stosowano dwie szeregowo połączone płuczki. Pobrano próbki na 11 stanowiskach pracy spawaczy MS i 4 stanowiskach spawaczy SS.

Oznaczanie tlenków azotu (NO_x) metodą spektrofotometryczną Griessa-Ilosvaya, z pochłanianiem do płuczek, stosowaną do oznaczania w powietrzu atmosferycznym, wg kat. W.Domka, 1990 (metoda stacjonarna) (13). Oznaczenie polega na utlenianiu tlenku azotu (NO) do ditlenku azotu (NO₂) w zakwaszonym roztworze manganianu (VII) potasu i absorpcji ditlenku azotu z powietrza oraz powstałego w wyniku utleniania tlenku azotu w zasadowym roztworze arsenianu (III) sodu, redukującego utworzone azotany (V) do azotanów (III), dalsze postępowanie jak podano wyżej dla NO₂. Parametry metody podano w tabeli I^a. Pobrano próbki na 11 stanowiskach pracy MS i 4 stanowiskach pracy spawaczy SS.

Oznaczanie tlenku azotu i ditlenku azotu metodą spektrofotometryczną Griessa-Ilosvaya, z pochłanianiem na sita molekularne pokryte trietanolaminą, wg NIOSH, 1994

(dozymetria indywidualna) (6). Ditlenek azotu obecny w powietrzu pochłania się na sitach molekularnych pokrytych trietanolaminą (pierwsza z trzech szeregowo połączonych rurek). W drugiej rurce wypełnionej utleniaczem (chromian) następuje utlenianie tlenku azotu do ditlenku azotu, który pochłania się na sitach molekularnych pokrytych trietanolaminą (w trzeciej rurce).

Zawartość NO₂ w pierwszej i trzeciej rurce oznacza się oddzielnie, wykonując kolejno ekstrakcję trietanolaminą, diazowanie amidu kwasu sulfanilowego oraz sprzęgnięcie powstałego związku z N-(1-naftylo)-etylenodiaminą i pomiar spektrofotometryczny przy $\lambda = 540$ nm. Przepływ powietrza przez rurki 0,025 l/min, objętość pobranego powietrza 1,5–6 litrów. Oznaczalność ok. 1 mg/m³ (dla próbek o objętości 6 l), trwałość próbek przynajmniej 7 dni. Parametry metody podano w tabeli I^a. Do oceny indywidualnej pobierano dwie ciągłe próbki powietrza w czasie ok. 6 godz. Łącznie pobrano 6 indywidualnych próbek.

Metody dozymetrii pasywnej

Oznaczanie ditlenku azotu metodą chromatografii jonowej, z pasywnym pobieraniem próbek (dozymetria indywidualna) (15). Metoda polega na absorpcji ditlenku azotu na siateczkach ze stali nierdzewnej, pokrytych trietanolaminą, umieszczonych w próbniku pasywnym, a następnie ekstrakcji próbek wodą i analizie w chromatografii jonowej. Transport ditlenku azotu z powietrza do wnętrza próbniaka odbywa się na drodze dyfuzji (bez aspiracji powietrza). Oznaczalność 0,01 mg/m³ (przy 8-godzinnej ekspozycji). Pobierano jedną próbkę około 6 godz. w czasie zmiany roboczej. Parametry metody podano w tabeli I^b. Łącznie pobrano 29 próbek całozmianowych przy spawaniu MS. Przygotowanie dozymetrów i analizę wykonano w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej.

Oznaczanie ditlenku azotu (NO₂) oraz tlenku i ditlenku węgla (CO i CO₂) metodą z zastosowaniem długookresowych rurek dyfuzyjnych z bezpośrednim wskazaniem firmy Dräger (dozymetria indywidualna). Metoda polega na dyfuzji cząsteczek gazu w rurce (otwartej z jednej strony) wypełnionej zmieniającą barwę, specyficznym dla określonego gazu, wskaźnikiem. Parametry metody podano w tabeli I^c. Pobierano 1 próbkę ok. 6 godz. w czasie zmiany roboczej. Łącznie pobrano 17 próbek CO, 20 próbek NO₂ (MS) oraz po 8 próbek CO, NO₂ i 7 próbek CO₂, (SS).

Metoda wykrywaczy rurkowych o krótkim czasie pobierania próbki, z bezpośrednim wskazaniem

Oznaczanie ozonu (O₃), tlenków azotu (NO_x), ditlenku azotu (NO₂), tlenku węgla (CO), metodą wskaźników rurkowych firmy Dräger, wg PN/ISO-8760, PN/ISO-8761 (metoda stacjonarna) (14, 17). Metoda polega na przepuszczeniu powietrza przy użyciu ręcznej pompki ssącej przez rurki (otwarte obustronnie), wypełnione specyficznym dla określonego gazu wskaźnikiem, naniesionym na stały nośnik, w wyniku czego tworzy się barwny produkt reakcji i powstaje wy-

rażnie określona strefa zmiany zabarwienia. Parametry oznaczania podano w tabeli I^d. Dla oceny stężeń chwilowych pomiary (n = od 2 do 6) wykonano w okresach 0,5-godzinnych. Łącznie oceniono: 10 - stężeń chwilowych O₃ (10 okresów 0,5-godzinnych), 12 - NO_x, 3 - NO₂, 9 - CO. Pomiary przeprowadzono zgodnie z zasadami wykonywania pomiarów za pomocą urządzeń o krótkim jednostkowym czasie pomiaru (20).

Oznaczanie ozonu, ditlenku azotu, tlenku azotu za pomocą systemu CMS z odczytem elektronicznym, firmy Dräger (metoda stacjonarna). System CMS składa się z analizatora i odpowiedniego dla danej substancji chipu. Chip - 10 szt. kapilar (kanałów pomiarowych) wypełnionych specyficznym dla danego gazu odczynnikiem jest kalibrowany i kodowany przez producenta. Analizator posiada elektroniczną rejestrację wyniku oznaczania. Parametry oznaczania podano w tabeli I^e. Dla oceny stężeń chwilowych pomiary (n = od 2 do 3) wykonano w okresach 0,5 godzinnych. Łącznie oceniono 14 stężeń chwilowych (0,5 godz.) NO_x, 7 - NO₂, 16 - O₃, 15 - CO.

Metoda z zastosowaniem analizatora elektrochemicznego z odczytem elektronicznym (metoda indywidualna i stacjonarna)

Oznaczanie tlenku węgla (CO) za pomocą analizatora Monoxor II (firmy Bacharach) i oznaczanie tlenku i ditlenku azotu (NO i NO₂) przy użyciu analizatorów PAC III (firmy Dräger) polega na pomiarze elektrochemicznym i elektronicznym odczytu stężenia. Parametry metod oznaczania podano w tabeli I^f. Pobrano dwie próbki chwilowe stacjonarne CO, cztery indywidualne próbki sześciogodzinne NO i trzy - NO₂.

WYNIKI BADAŃ

Na stanowiskach pracy spawaczy przeprowadzono indywidualne i stacjonarne pomiary stężeń gazów do oceny średnich ważonych stężeń NDS i stężeń chwilowych NDSch.

Do oznaczania tlenków azotu zastosowano metody manualne: spektrofotometryczne z aspiracyjnym pobieraniem próbek do pochłaniaczy ciekłych i stałych oraz metody chromatografii jonowej z dyfuzyjnym pochłanianiem próbek do pochłaniaczy stałych.

Tabela I. Charakterystyka stosowanych metod oznaczania gazów powstających w czasie spawania

Table I. Performance characteristics of the methods used for determination of gases emitted in the process of welding

a) metody spektrofotometryczne

a) spectrophotometric methods

Metoda oznaczania Analytical method	Zakres µg NO ₂ w roztworze Range µg NO ₂ in solution	Krzywa wzorcowa Calibration curve $y = bx + a$	Współczynnik korelacji Correlation coefficient R^2	Warunki pobierania próbek Sampling			Oznaczalność Limit of determination mg/m ³	Specyficzność Specificity
				pochłanianie Sample collection	czas Time min	przeptyw Air flow l/min		
NO ₂ /NO _x spektrofotometryczne Leo i Suwalska (12) (stacjonarna) oraz wg Domek (13) (stacjonarna) NO ₂ /NO _x Spectrophotometric Leo and Suwalska (12) Domek (13) (stationary)	0,5-10 1-10	$y = 0,092x + 0,022$	0,9992	1-2 płuczki: 1-2 bubblers: - NO ₂ - r-r pochłaniający - NO ₂ -absorbing solution - NO _x - r-r utleniający i pochłaniający - NO _x - absorbing and oxidizing solution	30	0,15	0,25 0,5	wpływ substancji reagujących ze stosowanym odczynnikiem Influence by substances giving reaction products with the reagent applied
NO/NO ₂ spektrofotometryczna wg NIOSH (6) (indywidualna) NO/NO ₂ Spectrophotometric NIOSH (6) (personal)	1-18	$y = 0,044x + 0,020$	0,9999	1-3 rurki: 1-3 tubes: - sito molekularne pokryte triethanolaminą, - triethanolamine covered molecular sieve - utleniacz (chromian) - oxidant (chromate) - sito molekularne pokryte triethanolaminą - triethanolamine covered molecular sieve	240 (60)	0,025	0,9 dla 6 l powietrza for 6 l air sample (3,4 dla 1,5 l powietrza) (for 1.5 l air sample)	wpływ substancji reagujących ze stosowanym odczynnikiem Influence by substances giving reaction products with the reagent applied

b) metoda chromatografii jonowej
b) ion chromatography method

Metoda oznaczania Analytical methods	Zakres µg NO ₂ w roztworze Range µg NO ₂ in solution	Krzywa wzorcowa Calibration curve y = bx + a	Współczynnik empiryczny Empiric coefficient P	Warunki pobierania próbek Sampling		Oznaczalność Limit of detection mg/m ³	Specyficzność Specificity
				pochłanianie dyfuzyjne Diffusion	czas Time min		
NO ₂ chromatografii jonowej (15) (indywidualna) NO ₂ ion chromatography (15) (personal)	1,5-15	dozymetry i oznaczenie wykonane na Politechnice Krakowskiej Dosimeters constructed and analysis performed at the Cracow Technical University	2,4 µg (NO ₂) / 100 µgNO ₂ /m ³ • 24 h	dozymetr pasywny: passive sampler: - 2 siateczki metalowe pokryte trietanoloaminą - 2 triethanolamine covered metal screens	30-480	0,01 (480 min)	spec.

c) rurki dyfuzyjne z bezpośrednim wskazaniem
c) direct reading diffusion tubes

Dräger kat. nr cat. no	NO ₂ 10/a - D 8101 111	CO 50/a-D 6733 191	CO ₂ 500/a-D 8101 381
Zakres pomiarowy, ppm Measuring range, ppm	(10-200 ppm)/h	(50-600 ppm)/h	(500-20000)/h
Czas pomiaru, min Measuring time, min	15-480	60-480	15-480
K(mg/m ³ = K • ppm) Współczynnik przeliczeniowy Conversion factor	1,91	1,16	1,83
Wskaźnik Indicator	o-toluidyna o-tolidine	sole palladu Palladium salts	wskaźnik alkaliczny Alkaline indicator
Zmiana barwy Colour change	biała → żółtopomarańczowa White → yellowish-orange	żółta → szaroczarna Pale yellow → greyish-black	niebieska → biała Blue → white
Specyficzność Specificity (cross-sensitivity)	wpływ 1 ppm O ₃ Influence by 1 ppm O ₃	≤25 ppm NO ₂	≤50 ppm NO ₂
Oznaczalność, mg/m ³ (360 min) Limit of detection, mg/m ³ (360 min)	3,2	9,7	152,5

d) wykrywacze rurkowe do pomiarów krótkotrwałych z bezpośrednim wskazaniem (14,17)
d) direct reading short term detector tubes (14,17)

Dräger kat. nr cat. no	CO 2/a 6733 051	NO _x 2/a CH 31 001	NO ₂ 0,5/c CH 30 001	O ₃ 0,05/b 6733 181
Zakres pomiarowy, ppm Range, ppm	2-60	2-50	0,5-10	0,05-0,7 (0,025-0,35)
Liczba zassań Number of strokes	10	10	5	10 (20)
Czas pomiaru, min Sampling time, min	4	2	0,7	3 (6)
K (mg/m ³ = K • ppm) Współczynnik przeliczeniowy Conversion factor	1,16	1,91	1,91	2
Wskaźnik Indicator	pięciotlenek jodu Iodine (V)oxide	N,N'-difenylobenzydyna N,N'-diphenyl benzidine	N,N'-difenylobenzydyna N,N'-diphenyl benzidine	indygo Indigo
Zmiana barwy Colour change	biała → zielonobrazowa White → brownish pink-green	żółta → niebieskoszara Yellow → bluish grey	szarzielona → niebieskoszara Greyish-green → bluish grey	niebieska → biała Pale blue → white
Specyficzność Specificity (cross sensitivity)	wpływ węglowodorów Influence by hydrocarbons	wpływ O ₃ (niska czułość) Influence by O ₃ (less sensitivity)	wpływ O ₃ (niska czułość) Influence by O ₃ (less sensitivity)	≤1 ppm NO ₂
Powtarzalność, współczynnik zmienności, % Reproducibility, relative standard deviation, %	15	15	15	15
Oznaczalność, mg/m ³ (360 min) Limit of detection, mg/m ³ (360 min)	2,3	3,8	1	(0,05)

e) system optyczny CMS (kapilary + analizator) do pomiarów krótkotrwałych
 e) the chip measurement system (chip+analyzer) for short term measurements

Dräger analizator CMS i chip (10 kapilar) kat. nr cat. no	CO 6406 080	NO _x 6406 060	NO ₂ 6406 120	O ₃ 6406 430
Przepływ gazu, max 0,015 l/min Gas flow, max 0.015 l/min				
Zakres pomiarowy, ppm Range, ppm	5-150	0,5-15	0,5-25	0,025-1
Czas pomiaru, min Sampling time, min	5 (przy 5 ppm) 2,5 (przy 30 ppm)	6 (przy 0,5 ppm) 2,5 (przy 2 ppm)	6 (przy 0,5 ppm) 1 (przy 3 ppm)	10 (przy 0,025 ppm) 5 (przy 0,25 ppm)
K (mg/m ³ = K • ppm) Współczynnik przeliczeniowy Conversion factor	1,16	1,91	1,91	2
Specyficzność Specificity (cross-sensitivity)	≤15 ppm NO ₂ przy 25 ppm CO	≤0,1 ppm O ₃ przy 3 ppm NO _x	NO ≤1 ppm O ₃ przy 3 ppm NO ₂	(wpływ H ₂ O ₂ , Cl ₂) (influence by H ₂ O ₂ , Cl ₂)
Powtarzalność, współczynnik zmienności, % Reproducibility, relative standard deviation	10	11	8	20
Oznaczalność, mg/m ³ Limit of detection, mg/m ³	5,8	ok. 1 cá 1	ok. 1 cá 1	0,05

f) analizatory elektrochemiczne do pomiarów krótko i długotrwałych
 f) short and long-term electrochemical analyzers

Analizator Analyzer	CO Monoxor II, f-my Bacharach	NO PAC III, firmy Dräger	NO ₂ PAC III, firmy Dräger
Czujnik Sensor	elektrochemiczny Electrochemical	elektrochemiczny Electrochemical	elektrochemiczny Electrochemical
Zakres pomiarowy, ppm Range, ppm	0-2000	0-100	0-50
K (mg/m ³ = K • ppm) Współczynnik przeliczeniowy Conversion factor	1,16	1,3	1,91
Powtarzalność - punkt zerowy, czułość, % Reproducibility - zero point, sensitivity, %	5 lub 3 ppm	3 lub 3 ppm	3 lub 0,5 ppm
Oznaczalność, mg/m ³ Limit of detection, mg/m ³	3,5 (3 ppm)	3,9 (3 ppm)	1 (0,5 ppm)

Do oznaczania wszystkich wymienionych gazów zastosowano metody automatyczne: wykrywacze rurkowe aspiracyjne i dyfuzyjne oraz analizatory - optyczny i elektrochemiczny.

Wyniki oznaczeń tlenków azotu metodami spektrofotometrycznymi, z zastosowaniem ciekłych i stałych pochłaniaczy, podano w tabelach II-IV. Poziomy stężenie tlenków azotu NO_x były wyższe niż ditlenku azotu NO₂ w powietrzu na stanowiskach pracy przy wszystkich metodach spawania (metoda z pochłanianiem do płuczek) (tab. II, ryc. 1).

Średnie ważone stężenia NO_x przy poszczególnych metodach spawania osiągały następujące wartości, w mg/m³:

MMA, MAG/SS	1,1 - 2,4
cięcie plazmą/MS	0,6 - 2,6
MAG/MS	0,2 - 0,8
TIG/SS i cięcie palnikiem/MS	ok. 0,4

Zależność stężeń NO₂ i NO_x wskazuje, że udział ditlenku azotu NO₂ w sumie oznaczonych tlenków azotu NO_x

(NO₂ + NO) różnił się w zależności od metody spawania i wynosił około 36% przy spawaniu TIG/SS i cięciu plazmą/MS oraz 11-16% przy spawaniu MAG, MMA/MS i SS (tab. III, ryc. 2). Średnia zawartość NO₂ w oznaczonych tlenkach azotu NO_x przy wszystkich metodach spawania wynosiła ok. 24% (tab. III, ryc. 3).

Wydajność pochłaniania NO₂ w dwu szeregowo połączonych płuczkach wskazuje na 88 % absorpcję NO₂ w pierwszej płuczce i 12 % w drugiej płuczce roztworu pochłaniającego, przy wszystkich procesach spawania, chociaż na wartość tę duży wpływ mają względnie wysokie stężenia oznaczone przy spawaniu plazma/SS (ryc. 4). W przyjętych warunkach pobierania próbek (10 ml roztworu pochłaniającego, przepływ 0,15-0,20 l/min) wydajność pochłaniania NO₂ w roztworach płuczek była stała, w czasie od 25 do 75 min.

Wyniki oznaczeń NO₂ i NO w strefie oddychania spawacza, z zastosowaniem stałych sorbentów (sita molekularne

Tabela II. Średnie ważone stężenia (8 godz) NO_x i NO_2 w powietrzu podczas spawania – metody spektrofotometryczne z pobieraniem do płuczek (pomiary stacjonarne)

Table II. Time weighted average (TWA) 8-h concentration of NO_x and NO_2 in air during welding – spectrophotometric methods with absorption in liquids (stationary sampling)

Zakład Plant	Metoda spawania Welding method	NO_x^* mg/m ³		NO_2 , mg/m ³			$\frac{\text{NO}}{k}$	$= (\text{NO}_x - \text{NO}_2)$ mg/m ³
				I płuczka I bubble	II płuczka II bubble			
	Oznaczalność → Limit of determination	0,25 zakres Range	średnia Average	0,25 zakres Range	średnia Average	0,25 zakres Range	średnia Average	0,25 średnia Average
II	MMA, MAG	0,6-4,2 0,1-2,4	2,4 1,1	0,1-0,9 0,1-0,7	0,5 0,3	<0,1-0,2	0,1	1,9 0,8
SS	TIG	0,1-0,6 0,1-0,5	0,4 0,3	0,1-0,3 0,1-0,3	0,2 0,2			0,2 0,1
I	MAG	0,2-5,7	1,6	<0,1-0,7	0,2	<0,1		1,4
		0,2-1,4	0,5	<0,1-0,2	0,1			0,4
		0,4-0,9	0,7	<0,1-0,2	0,1			0,6
MS	MMA	0,3-1,9	0,8	<0,1-0,4	<0,1	<0,1		0,7
		< 0,1-0,6	0,4	<0,1		0,4		
		0,2-0,3	0,2	<0,1		0,2		
		< 0,1-0,3	0,2	<0,1		0,2		
	cięcie gazowe Gas cutting	<0,1-0,5 0,3-0,5	0,4 0,4	<0,1 <0,1				0,4 0,4
cięcie plazmą Plazma cutting	1,1-7,5 0,4-0,9	2,6 0,6	0,1-2,6 <0,1-0,2	0,8 0,1	<0,1-0,3 <0,1	<0,1	1,8 0,5	

* W przeliczeniu na NO_2 .

* Calculated as NO_2 .

$k = 0,65$ – współczynnik przeliczeniowy NO_2/NO (objaśnienia jak na ryc. 2).

$k = 0,65$ – conversion factor NO_2/NO (explanations as in Fig. 2).

Tabela III. Zależność stężenia NO_2 i NO_x w powietrzu podczas spawania – metody spektrofotometryczne z pobieraniem do płuczek (pomiary stacjonarne)

Table III. Correlation between NO_2 and NO_x air concentrations during welding – spectrophotometric methods with absorption in liquids (stationary sampling)

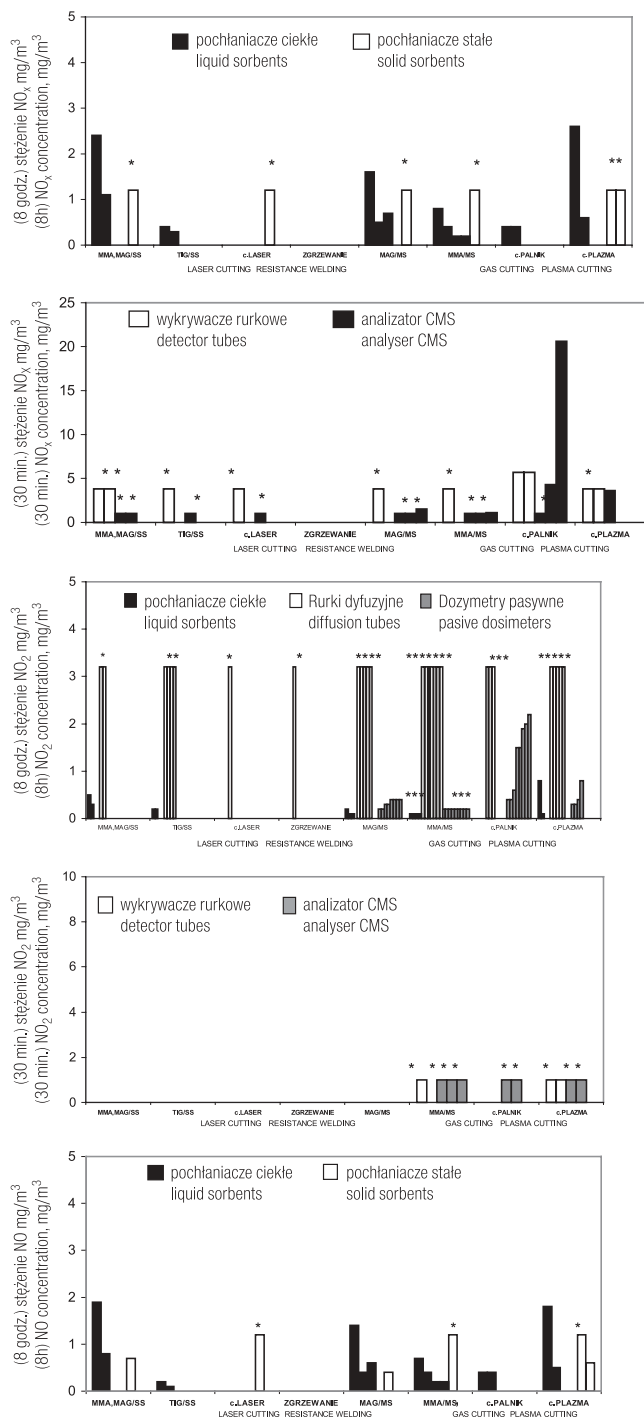
Zakład Plant	Metoda spawania Welding method	Regresja liniowa Linear regression $y = bx + a$	Współczynnik korelacji Correlation coefficient R^2	Liczba prób Number of samplesn	y NO_2 mg/m ³	x NO_x • mg/m ³
II	MMA, MAG	0,16x + 0,1	0,7528	10	0,1-0,9	0,1-4,2
SS	TIG	0,36x + 0,06	0,6905	10	0,1- 0,3	0,1-0,6
	MAG	0,11x + 0,03	0,9607	15	<0,05-0,7	0,2- 5,7
	MMA	0,16x + 0,00(3)	0,8080	18	<0,05-0,4	<0,05- ,9
I	cięcie gazowe Gas cutting	<0,1	-	10	<0,05-0,1	<0,05-0,5
MS	cięcie plazmą Plasma cutting	0,36x-0,15	0,9860	10	<0,05-2,6	0,4-7,5
II + I SS + MS	łącznie* Total*	0,24x-0,00(4)	0,8464	15	0,05-0,8	0,2-2,4

* Średnie ważone stężenie (8 godz).

* Time weighted average TWA (8 h)

• W przeliczeniu na NO_2 (objaśnienia jak na ryc. 2).

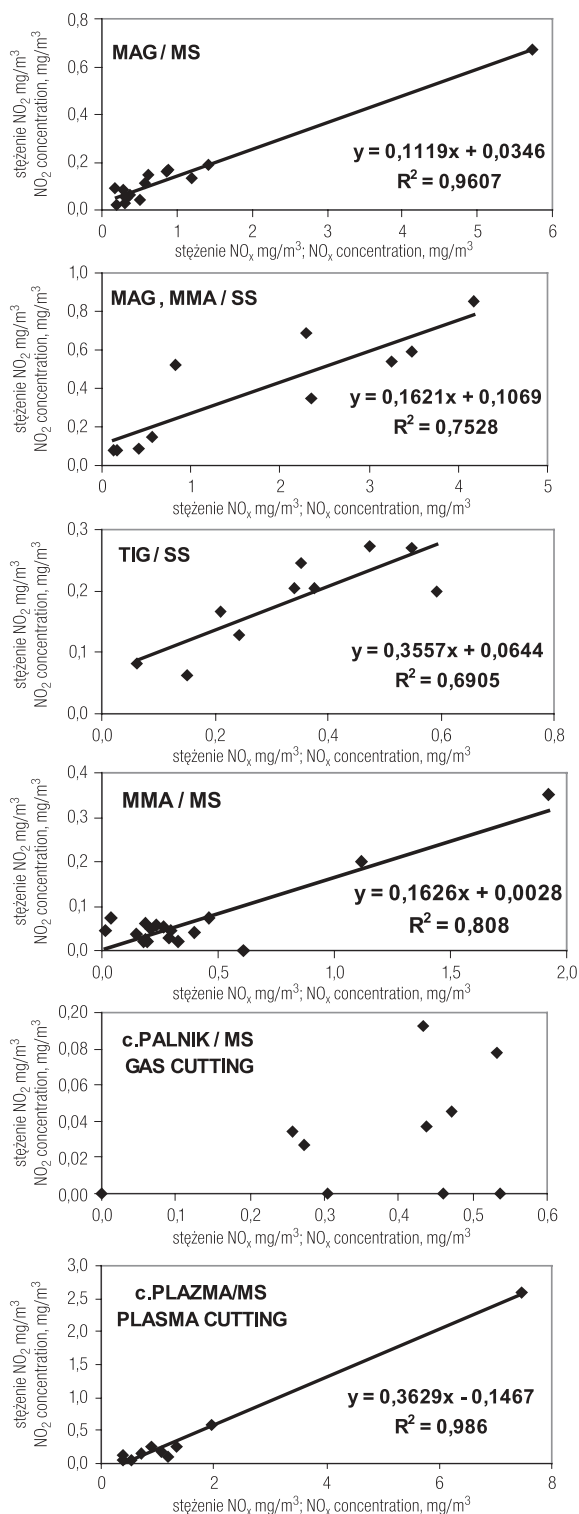
• Calculated as NO_2 (explanations as in Fig. 2).



Ryc. 1. Stężenia średnie ważone i stężenia chwilowe NO_x i NO₂ na stanowiskach pracy spawaczy; (objaśnienia jak na ryc. 2, * poniżej oznaczalności metody).

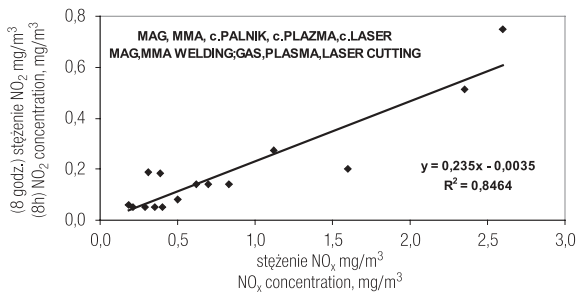
Fig. 1. Time weighted average and short term concentrations of NO_x and NO₂ at welders work posts (explanations as in Fig., * below limit of detection).

pokryte trietanolaminą) były niższe niż oznaczone na stacjonarnych stanowiskach pracy (z pochłanianiem do płuczek). Na poziomie 0,4–0,7 mg/m³ oznaczono stężenia NO przy cięciu plazmą/MS i MAG, MMA/MS i SS, stężenia NO przy



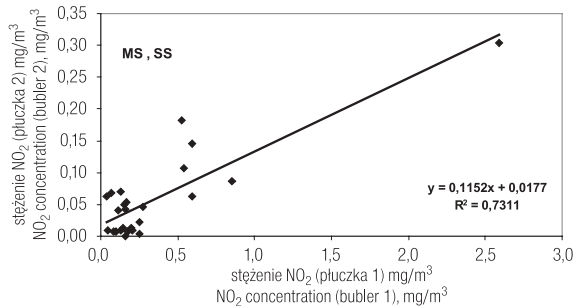
Ryc. 2. Zależność między stężeniem NO₂ i NO_x w dymach powstających przy poszczególnych procesach spawania: MMA – ręczne elektrodą otuloną, MAG – w osłonie gazu aktywnego CO₂, TIG – elektroda nietopliwa w osłonie argonu, MS – stal niskostopowa, SS – stal wysokostopowa; y = linia regresji, R – współczynnik korelacji.

Fig. 2. Relationship between NO₂ and NO_x concentrations in fumes emitted in different processes of welding: MMA – manual metal arc, MAG – metal active gas CO₂, TIG – tungsten inert gas, MS – mild steel, SS – stainless steel; y = regression line, R = correlation coefficient.



Ryc. 3. Zależność między średnimi ważonymi stężeniami NO₂ i NO_x w dymach spawalniczych MS i SS (objaśnienia jak na ryc. 2).

Fig. 3. Relationship between time weighted average (TWA) concentrations of NO₂ and NO_x in MS and SS welding fumes (explanations as in Fig. 2).



Ryc. 4. Wydajność pochłaniania NO₂ w dwu szeregowo połączonych płuczkach (10 ml roztworu pochłaniającego, przepływ 0,15–0,20 l, czas pochłaniania 25–75 min) (objaśnienia jak na ryc. 2).

Fig. 4. Efficiency of NO₂ absorption in two bubblers in series (absorbing solution: 10 ml; air flow: 0.15–0.20 l/min; sampling time: 25 to 75 min) (explanations as in Fig. 2).

pozostałych metodach spawania i stężenia NO₂ przy wszystkich metodach spawania były niższe od oznaczalności metody. Poziom oznaczalności metody NO₂/NO zmieniał się w zakresie od 0,9 do 3,4 mg/m³ w zależności od czasu pobierania próbek jednostkowych, tj. 1–4 godz. (zwiększono oznaczalność metody do 0,3 mg/m³ – zmniejszając rozcieńczenie próbek 2,5 krotnie i/lub zwiększając czas pobierania do 6 godz.) (tab.IV, ryc. 1).

Stężenia NO₂ w strefie oddychania spawaczy oznaczone przy użyciu dyfuzyjnych rurek Drägera były niższe od oznaczalności metody, tj. poniżej 3,2 mgNO₂/m³ przy wszystkich metodach spawania, natomiast oznaczone przy użyciu dozymetrów pasywnych z zastosowaniem chromatografii jonowej były ≤ 0,2 mg/m³ przy spawaniu MMA/MS, na poziomie 0,2–0,8 mg/m³ MAG/MS i cięciu plazmą/MS oraz 0,6–2,2 mg/m³ przy ręcznym cięciu palnikiem (tab. V, ryc. 1).

Ciągłe monitorowanie stężeń tlenku azotu przy użyciu analizatora PAC III Drägera wykazało, że w strefie oddychania spawaczy MAG, MMA/SS zarejestrowano maksymalne stężenie NO₂ – 0,4 mg/m³ i zmienność stężeń NO w zakresie 1–17 mg/m³ w okresie ok. 1/2 zmiany roboczej, przy cięciu laserem SS stężenia NO₂ nie zarejestrowano, jedynie sporadycznie stwierdzono maksymalne stężenia NO do 7 mg/m³, stężenie NO przy spawaniu TIG w zakresie 1–6 mg/m³ w czasie ok. 1/2 zmiany roboczej.

Chwilowe stężenia NO_x były najwyższe przy cięciu palnikiem i wynosiły 5,7 mg/m³ (wykrywacze rurkowe) oraz ≤1–20,6 mg/m³ (analizator CMS) oraz przy cięciu plazmą 3,8 mg/m³ (wykrywacze rurkowe) i 3,6 mg/m³ (analizator

Tabela IV. Średnie ważne stężenia (8 godz) NO₂ i NO w powietrzu podczas spawania – metoda spektrofotometryczna z pobieraniem na pochłaniacze stałe (pomiar indywidualne)
Table IV. Time weighted average (TWA) 8-h concentration of NO₂ and NO in air during welding – spectrophotometric method with personal sampling on solid sorbent

Zakład Plant	Metoda spawania Welding method	NO ₂ mg/m ³	NO mg/m ³
Oznaczalność → Limit of determination		0,9–3,4	0,9–3,4
II SS	MMA, MAG	<1,2	0,7*
	TIG cięcie laserem laser cutting	<1,2	<1,2
I MS	MAG	<1,2	0,4*
	MMA	<1,2	<1,2
	cięcie plazmą Plasma cutting	<1,2	<1,2
	cięcie plazmą – tło Plasma cutting - background	<1,2	0,6*

* Zwiększono oznaczalność metody do 0,3 mg/m³ – zmniejszając rozcieńczenie próbek 2,5 krotnie i/lub zwiększając czas pobierania do 6 godz.) (objaśnienia jak na ryc. 2).

* Limit of detection was improved to 0.3 mg/m³ by decreasing dilution of samples by 2.5 and/or increasing sampling time to 6 h (explanations as in Fig. 2).

Tabela V. Średnie ważone stężenia (8 godz.) NO₂, CO i CO₂ w powietrzu podczas spawania – metody z zastosowaniem rurek dyfuzyjnych Drägera i dozymetrów pasywnych (pomiar indywidualny)*

Table V. Time weighted average (TWA) 8-h concentration of NO₂, CO and CO₂ in air during welding – Dräger diffusion tubes and passive dosimeters (personal sampling)*

Zakład Plant	Metoda spawania Welding method NDS →	NO ₂ mg/m ³ 5 (NO _x)	CO mg/m ³ 30	CO ₂ mg/m ³ 9000	NO ₂ * mg/m ³ 5 (NO _x)
Oznaczalność → Limit of detection		3,2	9,7	152,5	0,2
	MMA, MAG	<3,2 (n = 2)	<9,7 (n = 2)	4451 6841	
II	TIG	<3,2 (n = 4)	<9,7 (n = 4)	2052 2678 2745	
SS	cięcie laserem Laser cutting	<3,2	<9,7	1852	
	zgrzewanie Resistance welding	<3,2	<9,7	3020	
I	MAG	<3,2 (n = 5)	<9,7 10,7 17,2 20,2 21,3 31,2 32,1		0,2 (n = 2) 0,3 (n = 2) 0,4 (n = 4)
MS	MMA	<3,2 (n = 7)	<9,7 (n = 4)		<0,2 (n = 3) 0,2 (n = 6)
	cięcie gazowe Gas cutting ręczne Manual maszynowe Machinery	<3,2 (n = 3)	9,7 (n = 3)		0,6 1,5 1,5 1,9 2 2,2 0,4 " 0,4 "
	cięcie plazmą Plasma cutting	<3,2 (n = 5)	<9,7 10,2 19		0,3 (n = 2) 0,4 0,8
zakres Range	(łącznie) (total)	<3,2 (n = 27)	< 9,7–32 (n = 25)	1852–6841 (n = 7)	<0,2–2,2 (n = 29)

Objaśnienia jak na ryc. 2.
Explanations as in Fig. 2.

CMS), podczas gdy stężenia NO₂ nie przekraczały poziomu 1 mg/m³ (tab. VI–VII, ryc. 1).

Średnie ważone (8 godz.) stężenia tlenku i ditlenku węgla (CO i CO₂) oznaczone przy użyciu rurek dyfuzyjnych Drägera przedstawiono w tabeli V, natomiast chwilowe stężenia tlenku węgla (CO) w zależności od stosowanej metody oznaczania odpowiednio w tabeli VI (wykrywacz rurkowe) i tabeli VII (system CMS i analizator Monoxor II).

Stężenia chwilowe CO zmieniały się w zakresie <2,3–82,4 mg/m³ i były najwyższe przy cięciu palnikiem acetylenowo-tlenowym (tab. VI–VII, ryc.5).

Najwyższe średnie ważone stężenia CO występowały podczas spawania MAG/MS – w osłonie CO₂ (<9,7–32,1 mg/m³) oraz przy cięciu plazmą MS (<9,7–19 mg/m³), przy wszystkich

pozostałych metodach spawania były niższe lub na poziomie oznaczalności metody (≤9,7 mg/m³) (tab. V, ryc. 6).

Średnie ważone stężenia CO₂ zmieniały się w zakresie 1850–6840 mg/m³ przy spawaniu stali SS i były najwyższe przy spawaniu MAG, MMA/SS (4450 i 6840 mg/m³) (tab. V, ryc. 7).

Stężenia chwilowe ozonu (O₃) oznaczone przy użyciu wykrywaczy rurkowych były niższe od oznaczalności metody (<0,05 mg/m³), natomiast oznaczone przy użyciu analizatora CMS dochodziły do 0,8 mg/m³ przy cięciu palnikiem i cięciu plazmą (tab. VI–VII, ryc. 8).

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

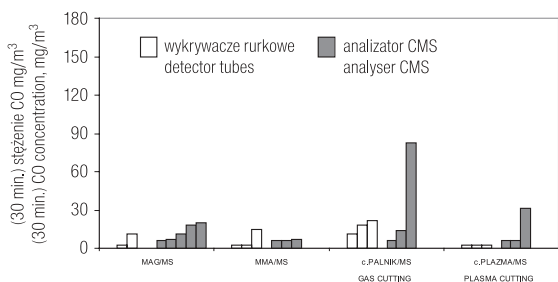
Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, co następuje:

Tabela VI. Stężenia chwilowe (0,5 godz) NO₂, NO_x, O₃ i CO w powietrzu podczas spawania - metoda z zastosowaniem wskaźników rurkowych (pomiary stacjonarne)**Table VI.** Short term (0,5 h) NO₂, NO_x, O₃ and CO air concentrations during welding - Dräger detector tubes (stationary sampling)

Zakład Plant	Metoda spawania Welding method NDSCh →	NO ₂ mg/m ³ 10 (NO _x)	NO _x mg/m ³ 10	O ₃ mg/m ³ 0,6	CO mg/m ³ 180
Oznaczalność (ilość zassań) → Limit of detection (Number of strokes)		1 (n = 5)	3,8 (n = 10)	0,05 (n = 20)	2,3 (n = 10)
II	MMA, MAG		<3,8 <3,8	<0,05 <0,05	
	TIG		<3,8	<0,05	
SS	cięcie laserem Laser cutting		<3,8	<0,05	
I	MAG		<3,8 <3,8	<0,05 <0,05	<2,3 11,6
		MS	MMA	< 1	<3,8 <3,8
	cięcie gazowe Gas cutting		5,7 5,7		11,6
	cięcie plazmą Plasma cutting	<1 1	<3,8 3,8	<0,05 <0,05	2,3 2,3 <2,3

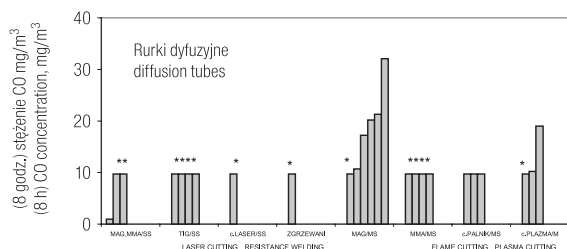
Tabela VII. Stężenia chwilowe (0,5 godz) NO₂, NO_x, O₃ i CO w powietrzu podczas spawania - metoda z zastosowaniem systemu CMS i analizatora Monoxor II* (pomiary stacjonarne)**Table VII.** Short term (0,5 h) concentrations of NO₂, NO_x, O₃ and CO in air during welding - CMS (Dräger) and Monoxor II (Bacharach) gas analyzers (stationary sampling)

Zakład Plant	Metoda spawania Welding method NDSCh →	NO ₂ mg/m ³ 10 (NO _x)	NO _x mg/m ³ 10	O ₃ mg/m ³ 0,6	CO mg/m ³ 180	
Oznaczalność → Limit of detection		1	1	0,05	5,8	
II	MMA, MAG		<1 <1			
		TIG		<1		
SS	cięcie laserem Laser cutting		<1	<0,05		
I	MAG		<1 <1 1,5	<0,05 <0,05 <0,05	<5,8 7,2 11,6	
				0,05 0,18	18 19,8	
		MS	MMA	<1 <1 <1	<0,05 <0,05 <0,05	<5,8 <5,8 6,7
		cięcie gazowe Gas cutting	<1 <1	<1 4,3 20,6	0,8	<5,8 14,2 82,4 18 * 22 *
	Cięcie plazmą plasma cutting	<1 <1	3,6	0,06 0,06 0,1 0,57 0,76	<5,8 <5,8 31,4	



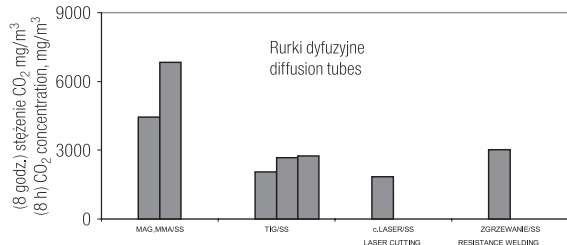
Ryc. 5. Stężenia chwilowe tlenku węgla na stanowiskach pracy spawaczy (objaśnienia jak na ryc. 1).

Fig. 5. Short term concentrations of carbon monoxide at welders work posts (explanations as in Fig. 1).



Ryc. 6. Stężenia średnie ważone tlenku węgla w strefie oddychania spawaczy (objaśnienia jak na ryc. 1).

Fig. 6. Time weighted average (TWA) concentrations of carbon monoxide in the breathing zone of welders (explanations as in Fig. 1).



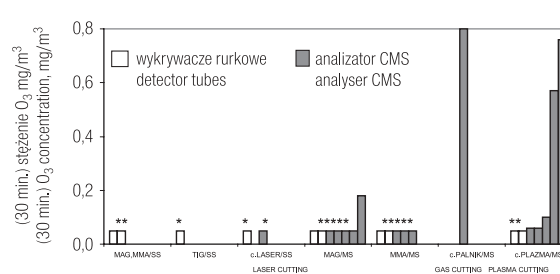
Ryc. 7. Stężenia średnie ważone ditlenku węgla w strefie oddychania spawaczy (objaśnienia jak na ryc. 1).

Fig. 7. Time weighted average (TWA) concentrations of carbon dioxide in the breathing zone of welders (explanations as in Fig. 1).

Oznaczone stężenia gazów: tlenków azotu, tlenków węgla i ozonu na ocenianych stanowiskach pracy były w zasadzie bezpieczne dla zdrowia spawaczy, nie przekraczały odpowiednich wartości NDS, jednakże sporadycznie występowały przekroczenia wartości NDSCh: O_3 (analyzer CMS) – cięcie plazmą i cięcie palnikiem stali niskostopowych (około $0,8 \text{ mg/m}^3$, NDSCh = $0,6 \text{ mg/m}^3$) i NO_x (analyzer CMS) – cięcie palnikiem stali niskostopowych ($20,6 \text{ mg/m}^3$, NDSCh = 10 mg/m^3);

Udział NO_2 w sumie tlenków azotu NO_x wynosił średnio 1 : 4 i zmieniał się przy poszczególnych metodach spawania od 1:3 – cięcie plazmą/MS i TIG/SS do 1 : 6 – 1 : 10 spawanie MAG, MMA/MS i SS;

Potwierdzono przydatność do oznaczania NO_x na stanowiskach pracy spektrofotometrycznej metody z pochła-



Ryc. 8. Stężenia chwilowe ozonu na stanowiskach pracy spawaczy (objaśnienia jak na ryc. 1).

Fig. 8. Short term ozone concentrations at welders work posts (explanations as in Fig. 1).

nianiem do płuczek, stosowanej dotychczas w analizie powietrza atmosferycznego (13). Zaadaptowana metoda, której przepis analityczny opublikowany będzie w następnej publikacji, charakteryzuje się oznaczalnością ok. $0,5 \text{ mg/m}^3$ przy pobieraniu próbek powietrza przez 0,5 h. Wykazano również, że stosowana do oznaczania tlenków azotu na stanowiskach pracy metoda spektrofotometryczna (12) pozwala na oznaczanie tylko NO_2 (nie obejmuje etapu utleniania NO do NO_2). Parametry spektrofotometrycznej metody oznaczania NO_x z zastosowaniem sorbentów stałych (6) umożliwiają wykonanie pomiarów indywidualnych narażenia, ale ze znacznie niższą oznaczalnością (optymalna oznaczalność ok. $1,1 \text{ mg/m}^3$ przy poborze próbek przez 3 h);

Rejestracja (ciągły zapis) stężeń NO i NO_2 przy użyciu analizatorów PAC III (firmy Dräger) (pomiary indywidualne) pozwala ocenić zarówno poziom stężeń jak i czas ekspozycji związany ze specyfiką pracy i stosowaną metodą spawania. W przypadku oceniania sumy tlenków azotu mankamentem tej metody jest niska oznaczalność NO ($3,9 \text{ mg/m}^3$) wobec wartości NDS tlenków azotu (5 mg/m^3);

Metoda chromatografii jonowej przy pasywnym pobieraniu próbek (pomiary indywidualne) jest stosowana tylko do oznaczania NO_2 , z tego względu wydaje się mało przydatna do oznaczania sumy tlenków azotu, powstających podczas spawania (brak możliwości oznaczania NO);

Metoda z zastosowaniem rurek dyfuzyjnych z bezpośrednim wskazaniem (pomiary indywidualne) pozwala na oznaczanie tylko NO_2 (niska oznaczalność NO_2 – $3,2 \text{ mg/m}^3$, brak możliwości oznaczania NO);

Metoda z zastosowaniem wykrywaczy rurkowych do pomiarów krótkotrwałych z bezpośrednim wskazaniem (pomiary stacjonarne) pozwala na oznaczanie zarówno sumy tlenków NO_x jak i NO_2 . Pewnym ograniczeniem tej metody mogą być trudności techniczne pobierania dużej liczby próbek w terenie i wysoki koszt pomiaru (do oceny NDS i NDSCh na stanowisku pracy, zgodnie z obowiązującą strategią pomiarową, wymaganych jest ok. 20 pomiarów krótkotrwałych);

Metoda oznaczania NO_x (i NO_2) z zastosowaniem systemu CMS (kapilary i analizator) do pomiarów

krótkotrwałych (pomiarów stacjonarnych) ma podobne ograniczenia jak wymieniona metoda wskaźników rurkowych;

Do oznaczania CO i CO₂ optymalną wydaje się metoda z zastosowaniem rurek dyfuzyjnych, wymagająca jednakże dodatkowych pomiarów stężenia chwilowego w przypadku CO (np. przy użyciu analizatora);

Do oznaczania chwilowych stężeń ozonu technicznie bardziej przydatny wydaje się być system CMS (kapilary i analizator) niż wskaźniki rurkowe, ze względu na możliwość wykonania mniejszej liczby pomiarów.

WNIOSKI

1) Sprawdzono przydatność metod oznaczania gazów: manualnych (tlenki azotu) i automatycznych (tlenki azotu, tlenki węgla, ozon), powstających podczas spawania i cięcia stali nisko- i wysokostopowych przy użyciu różnych technik spawalniczych.

2) Na podstawie przeprowadzonych badań, za najbardziej przydatne do oznaczania wydzielających się w procesach spawalniczych gazów, wytypowano następujące metody analityczne:

- NO_x (niskie stężenia) - zaadaptowana metoda spektrofotometryczna z pochłanianiem do płuczek,

- NO i NO₂ (stężenie NO <3,9 mg/m³) - metoda z zastosowaniem analizatora elektrochemicznego PAC III,

- CO i CO₂ - metoda z zastosowaniem rurek dyfuzyjnych, wymagająca dodatkowych pomiarów stężenia chwilowego w przypadku CO,

- O₃ (stężenia chwilowe) - metoda z zastosowaniem systemu CMS (kapilary i analizator).

3) Stwierdzone w powietrzu podczas spawania poziomy stężenia gazów tlenków azotu, tlenków węgla i ozonu, były niższe od odpowiednich wartości NDS, natomiast sporadycznie przekraczane były wartości NDSch dla ozonu i tlenków azotu.

4) Do higienicznej oceny warunków pracy narażenie na tlenki azotu należy oceniać względem obowiązującej w Polsce wartości normatywu higienicznego dla sumy tlenków azotu NO_x (NO + NO₂), dlatego stosowana metoda analityczna powinna umożliwiać oznaczanie NO_x bezpośrednio lub pośrednio przez równoczesny pomiar NO i NO₂.

5) Ze względu na to, że przeprowadzone badania dotyczyły wyłącznie spawania stali nisko- i wysokostopowych i tylko niektórych technik spawalniczych, identyfikacja i ocena stężeń gazów, wydzielających się przy stosowaniu innych technik spawalniczych i materiałów, a zwłaszcza aluminium, wymaga dalszych badań.

PIŚMIENNICTWO

1. British Standard BS 6691:1986: Fume from welding and allied processes.
 2. Guide to methods for the sampling and analysis of particulate matter.
2. Australian Standard AS 3583: Fume from welding and allied processes.
 2. Guide to methods for the sampling and analysis of gases, 1991.

3. European Standard DIN EN-ISO 10882:2001: Health and safety in welding and allied processes - Sampling of airborne particles and gases in the operators breathing zone. 2. Sampling in gases.
4. OSHA: Analytical Methods Manual. Carbon monoxide in workplace atmospheres. ID-210. Cz. 2., tom 2. U.S. Department of Labor, Salt Lake City, UT 1991.
5. OSHA: Analytical Methods Manual. Carbon monoxide in workplace atmospheres. ID-172. Cz. 2., tom 2. U.S. Department of Labor, Salt Lake City, UT 1991.
6. NIOSH: Manual of Analytical Methods. Nitric oxide and nitrogen dioxide. Method 6014. Wyd. 4. NIOSH, Cincinnati, Ohio 1994.
7. OSHA: Analytical Methods Manual. Nitrogen oxide in workplace atmospheres. ID-182. Cz. 2., tom 2. U.S. Department of Labor, Salt Lake City, UT 1991.
8. NIOSH: Manual of Analytical Methods. Nitrogen dioxide. Method 6700. Tom 2. NIOSH, Cincinnati, Ohio 1984.
9. OSHA: Analytical Methods Manual. Nitrogen oxide in workplace atmospheres. ID-190. Cz. 2., tom 2. U.S. Department of Labor, Salt Lake City, UT 1991.
10. PN-Z-04007-2:1994: Ochrona czystości powietrza - Badania zawartości ozonu - Oznaczenie ozonu w obecności tlenków azotu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną w świetle widzialnym..
11. PN-74/Z-04009.07: Ochrona czystości powietrza - Badania zawartości azotu i jego związków - Oznaczenie kwasu azotowego oraz sumy kwasu azotowego i tlenków azotu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z kwasem fenolodwusulfonowym.
12. Leo E., Suwalska D: Oznaczenie tlenków azotu w powietrzu. Bromat. Chem. Toksykol. 1980, 4, 401-405.
13. Domek W., Skorpwski W. [red.]. Metody manualnych pomiarów zanieczyszczeń atmosfery. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1990 [katalog].
14. PN-ISO 8761:1993: Powietrze na stanowiskach pracy - Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku azotu - Metoda z zastosowaniem wykrywaczy rurkowych o krótkim czasie pobierania próbki z bezpośrednim odczytem.
15. Kalina A: Dytlenek azotu i dytlenek siarki - metoda oznaczania z zastosowaniem próbników pasywnych. Podstawy Metody Oceny Środowiska Pracy 2000, 16, 3, 65-71.
16. PN-74/Z-04094.02: Ochrona czystości powietrza - Badania zawartości tlenku węgla - Oznaczenie tlenku węgla na stanowiskach pracy metodą konduktometryczną.
17. PN-ISO 8760:1993: Powietrze na stanowiskach pracy - Oznaczenie stężenia masowego tlenku węgla - Metoda z zastosowaniem wykrywaczy rurkowych o krótkim czasie pobierania próbki z bezpośrednim odczytem.
18. PN-74/Z-04095.01: Ochrona czystości powietrza - Badania zawartości dwutlenku węgla - Oznaczenie dwutlenku węgla na stanowiskach pracy metodą z wodorotlenkiem strontowym.

19. PN-74/Z-04095.02: Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości dwutlenku węgla – Oznaczanie dwutlenku węgla na stanowiskach pracy metodą objętościową aparatem Manogaz 1.
20. Gromiec J: Pomiary wykonywane za pomocą urządzeń do bezpośredniego odczytu lub o krótkim, jednostkowym czasie pobierania próbki. W: Gromiec J.P., Więcek E. [red.]. Analiza chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 1997, ss. 25–27.
21. Czynniki szkodliwe w środowisku pracy, wartości dopuszczalne. Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy. CIOP, Warszawa 1999.
22. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. TLVs Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. ACGIH, Cincinnati, Ohio 1999.
- Adres autorów: Św. Teresz 8, 90-950 Łódź
Nadesłano: 30.10.2001
Zatwierdzono: 26.11.2001