YRKESMEDICINSKA KLINIKEN GÖTEBORG

Rapport från YMK nr 31

Provtagning och analys av oorganiska syror i luft.

SAHLGRENSKA SJUKHUSET
GÖTEBORGS UNIVERSITET

Rapport
från YMK

Datum

Yrkesmedicinska kliniken
Sahlgrenska sjukhuset

Rapport från YMK nr 31

Provtagning och analys av oorganiska syror i luft.

Lisa Sundell

Göran Ljungkvist, handledare

Yrkesmedicinska kliniken
S:t Sigfridsgatan 85
412 66 GÖTEBORG

20 poäng Projektarbete, Analytisk Kemi
Kemistlinjen Göteborgs universitet

Göteborg, maj 1989

ISSN 0282-2199

ISBN 91-7876-031-3

834.31.60 RA 2419 84-10

Yrkesmedicinska kliniken
Sahlgrenska sjukhuset
S:t Sigfridsgatan 85
412 66 GÖTEBORG

Telefon

031 - 83 06 15
Då vx är stängd 031 - 83 06 17, -18, -19

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	SAMMANFATTNING	3
1.	INLEDNING	5
LITTERATURGENOMGÅNG		
2.	YRKESHYGIENISKA MÄTNINGAR AV LUFTFÖRORENINGAR	7
2.1	Olika typer av mätningar	8
2.2	Mätmetoder	8
2.3	Mätstrategi	10
2.4	Hygieniska gränsvärden	11
3.	PROVTAGNINGS- OCH ANALYSMETODER FÖR OORGANISKA SYROR	13
3.1	Provtagningsmetoder	13
3.2	Analysmetoder	14
3.3	Sammanställning över beskrivna metoder för provtagning och analys av fosfor- och svavelsyra	16
4.	JONKROMATOGRAFI	17
4.1	"Suppressed" IC	17
4.2	"Single-column" IC	18
LABORATIVT ARBETE		
5.	PROVTAGNING OCH ANALYS AV FOSFOR- OCH SVAVELSYRA I LUFT	20
5.1	Projektets målsättning	20
5.2	Material och metoder	21
5.2.1	Provtagning	21
5.2.2	Provupparbetning	22
5.2.3	Jonkromatografisk analys	22
5.2.4	Jämförande analysmetoder	24
5.3	Resultat	25
5.3.1	Bakgrundsnivåer i silikagelrör	25
5.3.2	Bakgrundsnivåer i filter	27
5.3.3	Analysmetodens detektionsgräns och reproducerbarhet	30
5.4	Diskussion	30

6.	AEROSOLGENERERINGSKAMMARE	33
6.1	Bakgrund	33
6.2	Beskrivning	33
6.3	Resultat	36
6.4	Diskussion	38

FÄLTMÄTNINGAR

7.	MÄTNING AV SVAVELSYRADIMMA VID EN BATTERIFABRIK	39
7.1	Bakgrund	39
7.2	Arbetsbeskrivning	39
7.3	Provtagning och analys	39
7.4	Hygieniskt gränsvärde	40
7.5	Resultat	41
7.6	Diskussion	41
8.	MÄTNING AV FOSFORSYRA I LUFT VID EN FOSFATERINGS-ANLÄGGNING	45
8.1	Bakgrund	45
8.2	Arbetsbeskrivning	45
8.3	Provtagning och analys	46
8.4	Resultat	46
8.5	Diskussion	48
9.	MÄTNING AV SALTSYRA-AVGÅNG VID ETT PAPPERSBRUK	49
9.1	Bakgrund	49
9.2	Arbetsbeskrivning	49
9.3	Provtagning och analys	50
9.4	Hygieniska gränsvärden	51
9.5	Resultat	51
	REFERENSER	53

SAMMANFATTNING

Oorganiska syror verkar starkt irriterande på ögon och luftvägar och kan vid längre tids exponering ge upphov till inflammationer i luftvägarna samt åstadkomma missfärgningar på tänderna. Under senare år har en rad artiklar publicerats som tyder på att de oorganiska syrorna även kan orsaka cancer (struphuvud, lungor). De nya rapporterna indikerar att exponering för syradimma i arbetsmiljön borde beaktas i större utsträckning än vad som nu sker. Med detta följer ett behov av mätmetoder som är enkla att genomföra praktiskt ute på arbetsplatserna och analysmetoder som fyller dagens krav på detektionsgräns och reproducerbarhet.

Provtagnings- och analysförfarandet kompliceras av att flera syror ofta förekommer samtidigt och att de kan förekomma i såväl ång- som aerosolform. Med de traditionella metoderna har detta medfört skilda provtagnings- och analysmetoder för olika syror och för de olika formerna.

Projektets målsättning har varit att testa en beskriven metod som fyller kraven på samtidig provtagning och analys av de aktuella syrorna. Metoden är framtagen av NIOSH och bygger på anrikning på silikagelrör med jonkromatografisk analys.

En stor del av arbetet har ägnats åt valet av provtagningsmedium eftersom bakgrundshalter av störande joner visade sig vara ett stort problem. Bakgrundshalterna på silikagelrör, främst sulfatjoner, varierade mycket mellan olika rör och halterna var höga i förhållande till de låga provtagningsmängder som rekommenderas. Traditionellt har de aerosolbildande syrorna (svavel- och fosforsyra) provtagits på cellulosaacetatfilter och analysen skett genom titrering (svavelsyra) och kolorimetri (fosforsyra). Då en av de utförda fältmätningarna visade på ett ofullständigt upptag av aerosoler på silikagelrör, inriktades arbetet på en metod med provtagning på filter och med jonkromatografisk analys. Även filtren innehöll bakgrundshalter, främst fosfatjoner. Då filtermetoden medger en provtagningsvolym som är cirka tio gånger större än på silikagelrör, är föroreningshalten dock

av mindre betydelse. Slutsatser som kan dras angående provtagningsmetoden är att för de aerosolbildande syrorna fungerar filtermetoden bra. Om NIOSH metod med anrikning på silikagelrör skall kunna användas krävs det silikagelrör med lägre bakgrundshalter och där ett fullständigt upptag av aerosoler är verifierat.

Den jonkromatografiska analysmetoden har byggt på ett HPLC system där separationen av jonerna har skett på en jonbyteskolonn för anjoner och där detektionen har gjorts med konduktivitetsdetektor. Den praktiska detektionsgränsen (0,3 µg/ml) är tillräckligt låg för dagens krav/gränsvärden och jonkromatografi har den fördelen att alla de aktuella syrorna kan analyseras samtidigt. För jämförelse mellan metoderna har även de titrimetriska och kolorimetriska metoderna satts upp.

Vidare har en aerosolgenereringskammare byggts för att kunna generera aerosolprover på laboratoriet. Inledande tester av kammaren visar på en inte allt för stor spridning mellan provfiltren och att vi kan generera prover inom det för oss aktuella koncentrationsområdet (1/10 - 2 gånger dagens gränsvärde). Tanken är att aerosolkammaren skall kunna användas för framtida utprovning av provtagnings- och analysmetoder.

Inom arbetet har även mätningar utförts i tre olika industrimiljöer. Vid en batterifabrik har personalens svavelsyraexponering provtagits och analyserats som en del i en större hälsoundersökning. Mätningarna visar att svavelsyraexponeringen ligger på 1/5 av nivågränsvärdet eller lägre. Mätningarna av fosforsyradimma vid en fosfateringsanläggning gjordes därför att de anställda upplevde mer luftrörsbesvär och illamående efter en övergång från zink- till manganfosfatering. Även här visar resultaten på en syraexponering runt 1/5 av gränsvärdet. I det tredje fallet gällde fältmätningen att provta saltsyraavgången från en pappersmassakokare under avkalkning. Detta var en akututryckning och gjordes som ett led i en patientutredning, här kunde dock ingen syraexponering konstateras.

1. INLEDNING

Oorganiska syror verkar starkt irriterande på ögon och luftvägar och kan vid längre tids exponering ge upphov till inflammationer i luftvägarna samt åstadkomma missfärgningar och frätskador på tänderna (1). Under 80-talet har dessutom flera studier om struphuvudcancer publicerats (2,3,4,5). Vid den internationella epidemiologikonferensen i Stockholm, augusti 1988, presenterades en studie omfattande 879 stålarbetare. Dessa hade exponerats för bl a svavelsyradimma i samband med betning i nivåer på 1/5 av gällande svenskt gränsvärde. Observerade fall av larynx-cancer var 9 mot beräknat 3,9 (3). Det har också publicerats en studie (6) där man visar på en något förhöjd dödlighet i lungcancer bland arbetare exponerade för oorganiska syror. Även i denna studie låg exponeringsnivån runt 1/5 av gränsvärdet. Detta indicerar att exponering för syradimma är en faktor som bör beaktas vid arbetsmiljökartläggningar i större utsträckning än vad som nu sker.

Exponering för oorganiska syror förekommer t ex i verkstadsindustri, järn- och stålindustri samt i kemisk industri. Till de oorganiska syror som kan anses vanligt förekommande inom industrin hör fosfor-, svavel-, salpeter-, fluorväte- och saltsyra. I vissa miljöer förekommer en enda syra, som t ex svavelsyra vid batteritillverkning. Betydligt vanligare är dock exponering för flera syror samtidigt. Vid betning av rostfritt stål används t ex en blandning av fluorvätesyra och salpetersyra. Ytterligare syror, t ex fosforsyra från fosfateringsbad, kan förekomma i samma lokal. Rostfri betning exemplifierar ytterligare en komplikation utöver blandexponeringen. Fluorväte är en gas löst i vatten vilken förekommer både i ångform och i den vätskeaerosol, som avges från baden. Till denna grupp av ångbildande syror hör också saltsyra. Salpetersyra har betydligt lägre ångtryck och kommer huvudsakligen att finnas i aerosolfraktionen. Till de aerosolbildande syrorna hör dessutom svavelsyra och fosforsyra.

De faktum, att flera syror ofta förekommer samtidigt och att de då kan föreligga i såväl ång- som aerosolform, komplicerar provtagnings- och analysförfarandet. Olika provtagningsmetoder har krävts för ångformig respektive aerosolformig syra. Det har inte heller funnits någon enhetlig analysmetod för de olika syrorna.

Målsättningen för projektet har varit att ta fram en enkel och säker metod för provtagning och analys av i första hand de aerosolbildande oorganiska syrorna (svavel- och fosforsyra). För provtagningen har målet varit att hitta en anrikningsmetod för de aerosolbildande syrorna som senare skulle kunna utvidgas till att gälla även syror i ångform. Analysen baseras på jonkromatografi, som möjliggör analys av alla samtidigt förekommande oorganiska syror.

Projektet kan indelas i tre huvuddelar:

LITTERATURGENOMGÅNG
LABORATIVT ARBETE
FÄLTMÄTNINGAR

LITTERATURGENOMGÅNG

2. YRKESHYGIENISKA MÄTNINGAR AV LUFTFÖRORENINGAR

Det åligger enligt arbetsmiljölagen arbetsgivaren att vidta alla åtgärder som behövs för att förebygga att arbetstagare utsätts för ohälsa eller olycksfall. Arbetsmiljön kan kontrolleras genom olika slags undersökningar. Dessa undersökningar innefattar ofta yrkeshygieniska mätningar av olika slag och då dessa kan vara relativt resurskrävande är det väsentligt med en noggrann planering.

Avsikten med en luftundersökning är att få fram underlag för att bedöma vilken luftföroreningshalt arbetstagaren utsätts för. Allt efter syfte väljs mätmetod, utrustning och mätplatser. Mätutrustningens storlek har betydelse eftersom man vid en **personburen mätning**, i andningszonen, behöver en bärbar mätutrustning som inte kräver nätanslutning och som inte stör personen i dess arbete. Vid **stationära mätningar** däremot går det att använda sig av lite otympligare utrustning som kan vara nätansluten. Vid planering av en provtagning måste hänsyn också tas till hur låga halter av ämnet som man vill kunna bestämma, vilket i sin tur beror på det hygieniska gränsvärdet och besvärsfrekvensen hos personalen. Med kännedom om den slutliga volym till vilken provet kan spädas samt analysmetodens känslighet räknar man ut den minsta luftvolym som måste provtas.

Antalet mätplatser beror på arbetets art, arbetslokalens utseende och antal personer som utsätts för luftföroreningen. En orienterande undersökning där man gör stickprovsmätningar kan vara bra för att avgöra i vilken omfattning en mer detaljerad mätning behöver utföras. Vid dessa orienterande mätningar används vanligtvis direktvisande mätinstrument eller analysampuller som gör det möjligt att uppskatta den ungefärliga föroreningsnivån i direkt anslutning till mätningen. För att en representativ mätning senare skall kunna göras behöver man också göra en bedömning över hur luftföroreningen varierar i tid och rum beroende på produktionsförhållanden, årstider m m.

2.1 Olika typer av mätningar

Man kan dela in yrkeshygieniska mätningar i:
- expositionsmätningar
- emissionsmätningar
- areamätningar

Expositionsmätningar syftar till att kontrollera halten av luftföroreningen som individen eller en grupp av arbetstagare utsätts för. Provet tas i andningszonen och genomföres oftast med personburen utrustning. Vid ett stillasittande arbete kan utrustningen placeras stationärt intill arbetstagaren, men vid rörliga arbeten eller på arbetsplatser där luftens halter av luftföroreningar varierar i tid och rum, ger den personburna utrustningen ett mer representativt värde för den enskildes exponering.

Emissionsmätningar kan göras för att fastställa uppkomst och flöde av olika luftföroreningar t ex från en viss maskin eller vid ett visst arbetsmoment. Mätningarna kan också syfta till att ge ett underlag för planering och kontroll av tekniskt förebyggande åtgärder. Här används med fördel ett direktvisande instrument.

Areamätningar kallas även imissionsmätningar och innebär en stationär mätning i en eller flera punkter i en arbetslokal. Den kan ge uppfattning dels om den allmänna luftföroreningshalten, dels om hur föroreningarna sprids i lokalen. En kontinuerlig registrering av föroreningshalterna kan användas i syfte att varna om en på förhand inställd nivå överskrids.

2.2 Mätmetoder

De mätmetoder som används vid mätning och provtagning i luft kan delas in i två huvudgrupper
- metoder med separat provtagning och analys
- direktvisande instrument

I metoder med separat provtagning och analys utförs provtagningen på arbetsplatsen och sedan försluts och transporteras provet till laboratoriet för analys. Provtagningen sker antingen genom direktuppsamling eller anrikning.

Direktuppsamling innebär att en viss volym luft pumpas med en konstant hastighet in i en påse av lämpligt material. Denna metod kan användas för vissa gaser och lösningsmedel och analysen kan sedan utföras t ex gaskromatografiskt eller med IR (infraröd spektrometri).

Provtagning genom **anrikning** är den vanligare metoden. Beroende på typen av luftförorening kan anrikningen ske genom absorption, adsorption eller filtrering. För många ämnen av intresse ur arbetsmiljösynpunkt (låga nivågränsvärden) är anrikning nödvändig för att kunna bestämma halter kring gränsvärdet.

Absorption kan användas för gaser och ångor från lättflyktiga vätskor. Provtagningsluften bubblas genom en tvättflaska eller impingerflaska med en absorptionslösning där ämnet löses in eller reagerar kemiskt och bildar stabila komplex eller joner.

Adsorption innebär att gasmolekyler på grund av attraktionskrafter fås att fastna på en yta. Organiska gaser och ångor anrikas genom adsorption på aktivt kol, silikagel eller olika porösa polymerer. För de oorganiska ämnena finns metoder för adsorption på silikagel beskrivna. För alla adsorbenter finns en viss maximal adsorptionskapacitet. Om denna överskrids vid provtagningen går en obestämd mängd av föroreningen förlorad (genombrott) och beräkningen av luftkoncentrationen är omöjlig. För att kunna kontrollera att detta inte har skett så är de flesta adsorptionsrör uppdelade i ett huvudskikt och ett kontrollskikt, som analyseras var för sig. Visar analysen av kontrollskiktet på 25 % eller mer av mängden i huvudskiktet, av det analyserade ämnet, anses genombrottet av den grad att analysvärdena är otillförlitliga. Provtagningen bör göras om med mindre provtagningsvolym.

Filter används vid provtagning av fasta aerosoler. Filtermetodiken lämpar sig i första hand för provtagning av alla typer av damm och rök av fasta partiklar men används också för vissa vätskeaerosoler. Provtagningsapparaturens huvudkomponenter utgöres av pump, flödesmätare, filterkasett och filter.

Med direktvisande metoder menas metoder där provtagning och analys göres momentant. Det finns en lång rad olika direktvisande mätmetoder. Till de enklare hör analysampuller som är fyllda med ett bärarmaterial belagt med något reagens. En bestämd luftvolym sugs genom ampullen och i kontakt med föroreningen sker en reaktion som ger ett färgomslag i reagenset. Det finns ampuller för ett par hundra oorganiska och organiska föreningar. Inom gruppen direktvisande instrument finns exempel på många olika detektionsprinciper exempelvis IR och kemiluminiscens. Fördelen med dessa är att man kan följa koncentrations-variationerna i tid och för olika arbetsmoment. Till nackdelarna hör att de ofta är stora otympliga mätsystem som dessutom är dyra.

2.3 Mätstrategi

För att få en klar bild av vilka moment som bör ingå vid planering och utförande av en yrkeshygienisk mätning kan sammanfattningsvis följande punkter, tagna ur en av Arbetarskyddsfondens rapporter (7), ingå:

- samråd med berörd personal
- fastläggande av mätningens syfte
- genomgång av material och deras hantering
- situationsbeskrivning av rådande förhållanden
- val av representativa ämnen för mätning
- val av mätteknik
- val av provtagnings-/mätplats(er)
- val av provtagnings-/mätfrekvens, tidpunkt
- val av provtagnings-/mättid
- val av mätmetod
- val av mätförfarande

- dokumentation av genomförd mätning
- utvärdering av resultatet
- information till berörda
- val av åtgärd

2.4 Hygieniska gränsvärden

Enligt Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling för hygieniska gränsvärden (8) är ett hygieniskt gränsvärde den högsta halt av en luftförorening, under vilken en för föroreningen exponerad person avses vara skyddad mot ohälsa. Detta gäller även för långvarig exposition, dvs under ett helt arbetsliv. Variationer i känslighet mellan individer är dock stor. Det kan därför inte uteslutas, att ett fåtal personer i en stor grupp, som är exponerade för halter kring eller under gränsvärdet, kan få lindriga och övergående besvär. Det kan heller inte uteslutas, att ett mindre antal personer kan få sjukdomssymtom.

Från medicinsk synpunkt finns det inte underlag för att kunna ange någon absolut eller skarp gräns mellan skadlig och icke skadlig halt. En genomsnittlig halt i luften av ett enskilt ämne i nivå med gränsvärdet anses med nuvarande kunskap i regel inte medföra någon risk för skador eller besvär. Det är ändå viktigt att hålla alla luftföroreningar vid så låga halter som möjligt under det hygieniska gränsvärdet. Detta är särskilt angeläget om en arbetstagare är utsatt för flera luftföroreningar samtidigt. Detsamma gäller om en arbetstagare är utsatt för luftföroreningar i samband med tungt arbete, då andningen ökar kraftigt.

Ett **hygieniskt gränsvärde** definieras som den "högsta godtagbara genomsnittshalt (tidsvägt medelvärde) av luftförorening i andningsluften. Luftföroreningen kan vara ett ämne eller en blandning av ämnen. Ett hygieniskt gränsvärde är antingen ett nivågränsvärde eller ett takgränsvärde".
Nivågränsvärde gäller det tidsvägda medelvärdet för exponering under en hel arbetsdag, i regel åtta timmar.
Takgränsvärdet gäller medelvärdet för exponering under 15

minuter eller för vissa ämnen 5 minuter. Takgränsvärdet sätts för ämnen med snabb verkan eller på annat sätt särskilt farliga ämnen.

Korttidsvärde avser ett ungefärligt värde med vilket en uppmätt genomsnittshalt (15 minuter) av luftföroreningen kan jämföras. Detta värde kan användas som riktmärke vid arbetsmiljöarbete.

Hygieniska gränsvärden för de oorganiska syrorna framgår av tabell 1.

Tabell 1. Hygieniska gränsvärden för de oorganiska syrorna

Ämnen	Nivågränsvärde		Takgränsvärde		Korttidsvärde	
	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	mg/m^3
Svavelsyra	-	1	-	-	-	3
Fosforsyra	-	1	-	-	-	3
Salpetersyra	2	5	-	-	5	13
Klorväte	-	-	5	8	-	-
Fluorväte	-	-	2	1,7	-	-

3. PROVTAGNINGS- OCH ANALYSMETODER FÖR OORGANISKA SYROR

3.1 Provtagningsmetoder

Beträffande provtagningsmetoder för oorganiska syror finns ett flertal idag tillgängliga. Traditionellt har **absorption i vätska** använts för provtagning av oorganiska syror i såväl aerosol- som ångfas. För ämnen i gasform använder man sig av en gastvättflaska. Här vill man uppnå en god kontakt i ytan mellan den gas som skall uttvättas och den absorberande lösningen. Detta kan uppnås genom att gasen finfördelas i ett sintrat glasfilter i tvättflaskeinsatsens mynning. För aerosoler använder man sig av impingerflaskor, där istället aerosolen leds genom ett rör ned i absorptionslösningen. Man skiljer mellan två typer av absorptionsvätskor, rena lösningsmedel och lösningar som binder luftföroreningar genom någon kemisk reaktion. En nackdel med vätskeabsorption är att flaskorna tillverkas i glas och lätt kan gå sönder när en person skall bära den under arbete. Glasflaskan innehåller dessutom en vätska som medför risk för förluster bl a genom spill. Detta bidrar till att man idag oftast väljer andra metoder. Vidare har dåligt upptag rapporterats för ämnen i såväl ångfas (9) som aerosolfas (10).

Aerosolbildande syror, främst svavel- och fosforsyra, har provtagits på **cellulosaacetat-filter**. Det använda filtret utgörs vanligtvis av ett membranfilter med diametern 37 mm och med en porstorlek på 0,8 µm. Filtret är placerat i en speciell hållare av plast ovanpå en stödplatta. En bestämd volym luft sugs genom filtret med ett flöde som vanligtvis är 2 l/min.

För de ångbildande syrorna (saltsyra och fluorvätesyra) har metoder beskrivits, där ångfasen anrikas i stödplattan bakom filtret. **Stödplattan** har här preparerats med en lämplig lösning (natriumkarbonat resp natriumformiat) (11,12). På detta sätt skulle samtidigt förekommande oorganiska syror i såväl aerosol- som ångfas kunna provtas, där aerosolfasen fastnar på filtret och ångfasen i den bakomliggande stödplattan.

Vid NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, USA) har man utvecklat en metod som bygger på **anrikning i silikagel-fyllda adsorptionsrör** (9). Utgångspunkten vid utvecklingen av metoden var att lufthastigheten i röret måste vara tillräckligt hög för att vätskeaerosolen skall fångas upp samtidigt som lufthastigheten inte får vara så hög att genombrott sker för ångformig syra. Samtidigt förekommande oorganiska syror i såväl aerosol- som ångfas skulle med denna teknik kunna provtas på samma rör.

Ytterligare en metod, för provtagning av oorganiska syror i aerosol- och ångfas samtidigt, med s k denuderteknik finns beskriven. Denna bygger på att man i ett gasdiffusions rör (denuder), som invändigt är belagt med ett salt, samlar upp gasfasen och att aerosolfasen fångas upp i ett efterföljande filter. Hittills har metodiken mest använts i yttre miljösammanhang med enstaka applikationer inom arbetsmiljöfältet (23). IVL i Göteborg har publicerat två artiklar om denuderteknik (13,14) för provtagning av salpetersyra i den yttre miljön.

3.2 Analysmetoder

Bland tidigare använda analysmetoder för de oorganiska syrorna kan nämnas **jonselektiv elektrod** för fluorväte-, salpeter- och saltsyra. Elektroderna är dock dyra och måste ersättas regelbundet.

Svavelsyra har **titrerats** med bariumperklorat med thorin som indikator. Metoden har dock en alltför låg känslighet i de för oss aktuella miljöerna.

Den **kolorimetriska metoden** för fosforsyra har godtagbar känslighet men kräver en jämförelsevis besvärlig provhantering.
Då dessa metoder alla är specifika för respektive syra medför detta skilda provtagningar och analyser för varje syra som förekommer i den miljö som man vill undersöka.

På senare tid har jonkromatografiska metoder fått användning vid analys av oorganiska syror. **Jonkromatografi** (IC) har god specificitet och medger samtidig analys av alla förekommande aktuella syror. Tekniken har vidare god noggrannhet, precision och känslighet.

De jonkromatografiska analysmetoder, som finns beskrivna, bygger på det ursprungliga jonkromatografisystem ("suppressed" IC), som togs fram i USA under mitten av 70-talet (15). Det system som vi använder oss av bygger emellertid på ett vanligt HPLC-system (High Performance Liquid Chromatography), till vilket man kopplar en jonbyteskolonn ("single-column" IC) och en lämplig detektor. Då de flesta laboratorier redan har ett HPLC-system blir denna lösning betydligt enklare att arbeta med och dessutom billigare i inköp och drift. Skillnaderna i de två jonkromatografisystemen gör dock att de beskrivna analysmetoderna inte är direkt överförbara utan behöver modifieras.

3.3 Sammanställning över beskrivna metoder för provtagning och analys av fosfor- och svavelsyra.

Svavelsyra

Provtagning	Analys	Ref
* Membranfilter	Titrering	(16)
* Adsorptionsrör med silikagel	Jonkromatografi	(17)
Membranfilter	Jonkromatografi	(18)

Fosforsyra

Provtagning	Analys	Ref
* Impinger med alkali	Kolorimetri	(19)
* Adsorptionsrör med silikagel	Jonkromatografi	(17)
Membranfilter	Kolorimetri	(20)
Membranfilter	Jonkromatografi	(21)

* Dessa metoder rekommenderas av Arbetarskyddsstyrelsen i Arbete och Hälsa 1987:17

4. JONKROMATOGRAFI

Jonbytes-kromatografi har använts i många år för att separera olika organiska och oorganiska joner. De klassiska metoderna är dock ofta långsamma och kräver uppsamling och analys av många fraktioner. Modern jonkromatografi (IC) började med en artikel publicerad 1975 av Small, Stevens och Bauman (15). Sedan dess har flera olika system tagits fram och idag definieras IC generellt som en applikation av vätske-kromatografi för att separera och bestämma joner. En principiell skillnad kan göras mellan de IC metoder vilka vilar på en kemisk modifiering av elueringsmedlet före detektion ("suppressed IC"), och de metoder som kopplar en lämplig detektor direkt till kolonnen utan modifiering av elueringsmedlet ("single-column" IC).

4.1 "Suppressed" IC

Det ursprungliga jonkromatografi-system som togs fram av Small, et al bestod av "suppressed" IC (15). De använde sig av en konduktivitets-detektor tillsammans med en jonbytes-kolonn följt av en suppressor-kolonn. Funktionen för suppressor-kolonnen är att betydligt reducera bakgrunds-konduktiviteten genom en jonbytesreaktion med eluerings-medlet. I "suppressed" IC separeras anjoner på en anjonbytes-kolonn som innehåller en anjonbytesmassa av låg kapacitet. En utspädd lösning av en bas, som t ex natriumkarbonat-natrium-bikarbonat, används som eluent. Direkt efter jonbyteskolonnen följer en katjonbytesenhet (suppressor) som omvandlar eluenten till kolsyra och provjonernas motjoner från natrium till väte. Bakgrundskonduktansen från kolsyran är låg vilket är en fördel då man använder sig av en konduktivitetsde-tektor. På de tidiga instrumenten bestod suppressor-enheten av en katjonbyteskolonn med hög kapacitet som behövde regenereras regelbundet. På de nyare uppsättningarna består den istället av en membranenhet gjord av en sulfonerad polymer. En utspädd svavelsyralösning flödar kontinuerligt på utsidan av membranet och denna lösning ersätter mobilfasens natriumjoner med vätejoner. "Suppressed" IC har patenterats och tillhandahålles enbart av Dionex Corporation.

4.2 "Single-column" IC

I slutet av 70-talet (22), visade man att jonkromatografi kunde ske utan användandet av en suppressor-kolonn om jonbytesmassan i separationskolonnen hade en tillräckligt låg kapacitet och om man använde sig av en mycket utspädd mobilfas. En direkt koppling av en lämplig detektor till utflödet av en kolonn gav denna teknik namnet "single-column" IC. Dessa metoder har baserats på en rad olika kolonn/detektor kombinationer. Den absolut mest använda kombinerar jonbytesseparation med elektrisk konduktivitets detektion.

De jonbytesmaterial som användes i jonkromatografi kan indelas i tre klasser: polymeriska jonbytare, silika-baserade och sådana där man lagt ett jonbyteslager utanpå något material. Jonbyteskapaciteten måste vara så låg att en utspädd mobilfas kan användas. Som aktiva grupper på jonbytesmassan används för katjonbyte, sulfonatgrupper och för anjonbyte kvartära ammoniumgrupper.

Eftersom jonbyte beror på tävlan mellan provjoner och mobilfasjoner om de aktiva platserna, så måste jonkoncentrationen i kolonnen hållas konstant. Enbart identiteten på jonerna ändras när provjonerna ersätter mobilfasjonerna och vice versa. Det huvudsakliga kriteriet för detekterbarhet genom elektrisk konduktivitet är att den ekvivalenta konduktansen för mobilfas och provjoner måste skilja sig åt. Provjonernas konduktans kan vara antingen högre eller lägre än mobilfasens.

Elueringsmedlet, som är en utspädd lösning innehållande katjoner och anjoner, pumpas genom kolonnen för att ersätta alla utbytbara joner i kolonnen och för att etablera en konstant signal från detektorn. En liten volym prov injiceras och provjonerna tas upp av jonbytesmassan genom utbyte med en ekvivalent mängd mobilfasjoner. Efter injektionen tävlar jonerna om utbytesplatserna på jonbytesmassan och får provjonerna att vandra genom kolonnen. Beroende på olika affinitet för utbytesplatserna, så vandrar provjonerna med olika hastighet genom kolonnen och kan på detta sätt

separeras. Detektorn känner av när provjonerna passerar genom detektorcellen och ger en signal som är proportionell mot dess koncentration.

Utöver konduktivitetsdetektorn används, i "single-column" IC, även detektorer för UV-absorbans, brytningsindex och elektrokemisk detektion.

De mest använda elueringsmedlen för anjonanalys, med "single-column" IC, baseras på organiska syror och deras salter. Organiska syror tenderar att ha en låg ekvivalent konduktans. En glukonat/borat buffert kan vara särskild användbar eftersom den bara absorberas i liten grad på kommersiellt tillhandahållna kolonner. Detta gör att "system-toppen" eluerar tidigt på kromatogrammet (vanligtvis tillsammans med vatten "dippen") där den inte stör joner av intresse.

Antalet separationstekniker har precis som antalet använda detektionsprinciper ökat snabbt. Förutom den ursprungliga jonbytestekniken används idag jonexklusion-, jonpar-, "reversed-phase"- och "normal-phase" kromatografi.
Kolonnteknologi för "single-column" IC har följt principerna för HPLC. Kolonndimensionerna är vanligtvis 5, 10 eller 25 cm i längd och med en innerdiameter på 2 till 5 mm. Systemen körs med ett flöde mellan 0,5 - 8 ml/min. Med mycket få undantag är kolonner för "single-column" IC möjliga att använda i vanliga vätskekromatografisystem.

Injektionsvolymen i jonkromatografi är generellt något högre än vad som är vanligt inom HPLC. Injektionsvolymen ligger vanligen runt 100 µl men volymer så stora som 2 ml är inte ovanliga, som kontrast till HPLC där 5 till 10 µl är normalt.

LABORATIVT ARBETE

5. PROVTAGNING OCH ANALYS AV FOSFOR- OCH SVAVELSYRA I LUFT

5.1 Projektets målsättning

Målsättningen för projektet var att ta fram en enkel och säker metod för provtagning och analys av i första hand de aerosolbildande syrorna fosfor- och svavelsyra. Metoden skulle innefatta provtagning på fast medie och analys med hjälp av "single-column" IC. Utgångspunkten var NIOSH metod 7903 (17) som bygger på anrikning på silikagelrör och jonkromatografisk analys. För att kunna jämföra resultaten med kontrollerade och allmänt använda metoder ingick i projektet att sätta upp en titrimetrisk metod för svavelsyra och en kolorimetrisk metod för fosforsyra.

Inom projektet avsåg vi att;

- anpassa beskrivna jonkromatografiska analysmetoder till "single-column" IC

- sätta upp de traditionella analysmetoderna, titrering (svavelsyra) respektive kolorimetri (fosforsyra), för att ha dessa som jämförande metoder

- Jämföra anrikning på silikagelrör med den, för aerosoler, tidigare använda membranfilter-metoden

- bygga en enkel kammare för generering av aerosoler, för att därmed lättare kunna utvärdera analys- och provtagningsmetoderna

- utföra arbetsplatsmätningar och att analysera insamlade prover

- utforma en plan för ett fortsatt arbete mot en generell provtagnings- och analysmetod för oorganiska syror i såväl aerosol- som ångform

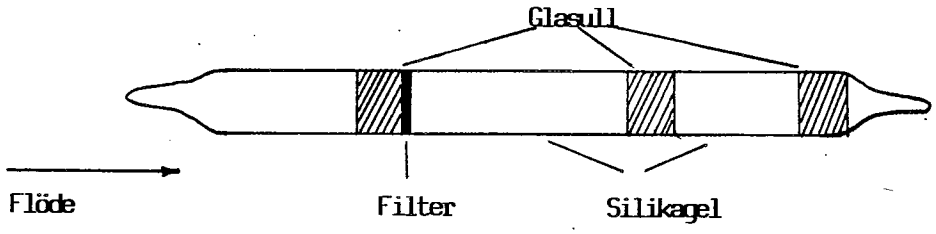
5.2 Material och metoder

5.2.1 Provtagning

Silikagelrör

Kommersiellt tillgängliga silikagelrör av typ SKC, ST 226-10-03 (Scantec) har använts. Glasröret, som är cirka 10 cm långt, är fyllt med 400 mg silikagel (20/40 mesh) i huvudskiktet och 200 mg i kontrollskiktet. De olika skikten hålls på plats med glasull, se fig 1.

Fig 1 Schematisk bild av silikagelrör



Provtagning sker genom att man bryter av ändarna på röret och pumpar en viss volym luft genom röret. Lågflödespumpar av typ Gilian med ett flöde på 0,2 ml/min har använts. En sammanlagd luftvolym av cirka 48 l har provtagits.

Filter

Vid provtagning med filter har cellulosaacetatfilter använts (AAWP 03700, Millipore). Pumpar av typ MSA och DuPont användes med ett flöde på 2 l/min. Provtagningsvolymen har legat mellan 300-900 l. Vid provtagningen har filtren varit placerade i en plastkasett från Millipore med en stödplatta bakom (AP10 03700, Millipore).

Bakgrundshalten av joner i olika cellulosaacetatfilter och på två filter av teflontyp, HVLP 04700 och DVPP 04700 (Millipore), har testats.

5.2.2. Provupparbetning

Desorptionen av silikagelrören har utförts enligt metodbeskrivningen i NIOSH metod nr 7903 (17). Provtagningsskiktet och kontrollskiktet har förts över till var sitt centrifugrör av värmetålig plast. Fem ml av mobilfasen har pipetterats ner i rören som sedan har satts i ett 100° C varmt vattenbad i 10 minuter. När proven kallnat har ytterligare 5 ml av mobilfasen tillsatts och provlösningen filtrerats.

Desorptionen av filter följde metodbeskrivningen i OSHA metod ID-113 (18). Filtren har tagits ur sina hållare och lagts i 10 ml provrör (plast). Tio ml av borat/glukonat buffert har pipetterats ner i rören och dessa har sedan fått stå i 30 minuter. Under tiden har rören skakats kraftigt vid tre korta tillfällen.

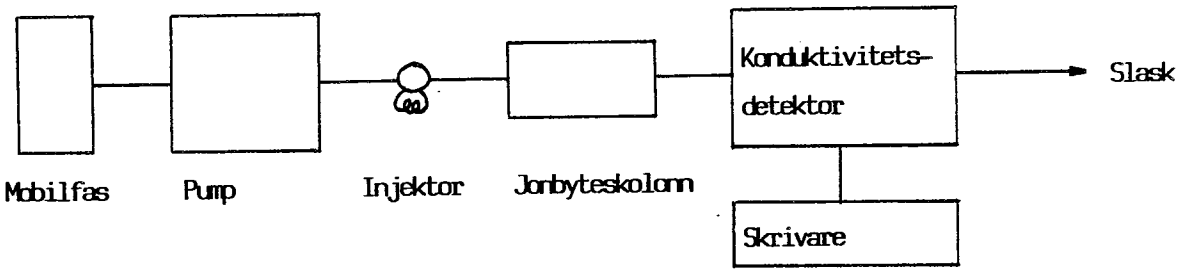
Innan injiceringen måste proverna renas från eventuellt partikelinnehåll. Från början användes Millipore "Sample clarifikation kit" med 0,45 µm filter av typ HATF 01300 med förfilter av typ HP25 01000. Förutom att systemet var svårarbetat med upprepade rengöringar, visade det sig att även dessa filter innehöll föroreningar av joner.

På filtertillverkarens rekommendationer gick vi över till engångsfilterpatroner i plast (Millex SJGV 013, Millipore). Dessa innehöll inga detekterbara halter av joner.

5.2.3 Jonkromatografisk analys

Ett "single-column" IC system från Waters har använts. Eluenten distribueras med hjälp av en isokratisk pump av typ Waters M-45. Provet injiceras med hjälp av en Rheodyne-injektor av modell 7125 med en 100 µl injektionsloop (fig 2).

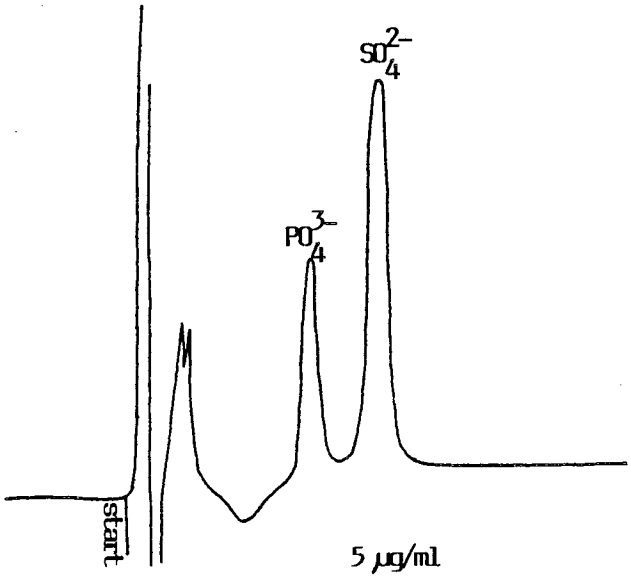
fig 2. Analyssystem för jonkromatografi



Waters IC-PAC anjonkolonn av rostfritt stål (4,6 mm x 5 cm) har använts. Kolonnen har en stationärfas bestående av 10 µm polymetakrylatgel med kvartära ammoniumgrupper som funktionella grupper. Jonbyteskapaciteten anges till 30 ± 3 meq/ml och motjoner är borat och glukonat.

Som detektor användes en Waters 430 konduktivitetsdetektor. Med få undantag användes detektorinställning där fullt signalutslag motsvarar 2 µS. Signalen togs ut på en skrivare av märke Houston Instruments och kvantifiering skedde genom att mäta topphöjderna med linjal. Provtopparna jämfördes sedan med standardkurvor som gjordes samma dag som proverna kördes. Från en stamlösning tillverkades sex olika spädningar i buffert vilka sedan användes under en vecka. Identifiering av topparna i kromatogrammet skedde genom jämförelse med retentionstider som bestämts för de enskilda ämnena.

fig 3. Kromatogram



Som mobilfas har använts en borat/glukonat buffert med pH=8,5. En stamlösning som anges hålla i sex månader bestod av:

875 ml Milli-Q vatten
16 g natriumglukonat
18 g borsyra
25 g natriumtetraborat 10 H_2O
125 ml glycerin

Av denna stamlösning blandades dagligen ny buffert enligt:

20 ml stamlösning
120 ml acetonitril
860 ml Milli-Q vatten

Mobilfasen filtrerades och avgasades innan systemet sattes igång för att undvika att eventuella småpartiklar och gasbubblor skulle störa systemet. Innan första körningen för dagen, fick systemet gå i minst tre timmar för att en stabil signal skulle fås. Det tog ganska lång tid att få en stabil baslinje trots att systemet kördes hela dygnet dock på ett lågt flöde under natten (0,2 ml/min).
Injektionsloopen innehöll 100 µl och från början använde vi oss av en 250 µl spruta vid injiceringen. För att vara helt säkra på att loopen blev ordentligt genomsköljd, gick vi över till 1 ml spruta.

Mobilfasens flöde sattes i början till 0,9 ml/min, detta för att få kloridtoppen skild från en föroreningstopp (karbonat). När vid bestämt oss för att begränsa projektet till att gälla enbart fosfor- och svavelsyra, kunde flödet ökas till 1,2 ml/min, eftersom dessa toppar kommer betydligt senare på kromatogrammet.

5.2.4 Jämförande analysmetoder

För att jämföra resultaten från den utarbetade jonkromatografiska metoden sattes följande väletablerade analysmetoder upp:

Titrimetrisk bestämning av svavelsyra (16) bygger på att svavelsyra provtas på filter och extraheras ut med avjoniserat vatten och isopropylalkohol. Efter att pH justerats med utspädd perklorsyra till ett värde mellan 2,5 - 4,0 titreras sedan provet med 0,005 M bariumperkloratlösning med thorin som indikator. Omslagspunkten ses som en ändring från gult till aprikos.

Kolorimetrisk bestämning av fosforsyra (20) bygger på att fosforsyra, som provtagits på filter och där man lakat ut syran i varmt vatten, får reagera med natriummolybdat och hydrazinsulfat och bilda ett blått komplex. Absorbansen bestäms vid 830 nm. En spektrofotometer av typ Novaspec 4049, LKB har använts.

5.3 Resultat

En stor del av det laborativa arbetet har ägnats åt att spåra och kontrollera föroreningar i provtagnings-, upparbetnings- och analyssteget.

5.3.1 Bakgrundsnivåer i silikagelrör

Vid analys av de kommersiellt tillgängliga rören (SKC) visade det sig snart att det fanns en störande bakgrundshalt av främst klorid- och sulfatjoner. Då denna bakgrundshalt varierade från rör till rör kunde inget säkert blankvärde beräknas.

För att titta på variationer i blankvärdena analyserades en serie om 10 silikagelrör med avseende på bakgrundsvärdet av sulfat. Bakgrundsnivåerna på silikagelrören framgår av tabell 2. Medelvärdet av de första tio blankerna har i fältmätningarna använts som blankvärde.

Tabell 2 Bakgrundsvärden i silikagelrör, jonkromatografi

Datum	Prov Nr	µg sulfat/huvudskikt	µg sulfat/kontrollskikt
880906	1	7,2	5,8
	2	8,9	3,7
	3	5,4	3,7
	4	5,4	2,8
	5	8,9	8,0
	6	5,4	4,5
	7	8,5	6,0
	8	6,3	3,8
	9	5,4	4,7
	10	5,8	7,4
	medelvärde:	6,7	medelvärde: 5,0
	C.V:	21,6%	C.V: 32,1%
880907	11	4,7	2,9
880912	12	9,6	7,6
-"-	13	7,8	5,2
	medelvärde:	6,9	medelvärde: 5,1
	C.V:	23,6%	C.V: 33,5%

Som en beskrivning på problemet med de högst varierande blankerna ges följande exempel:

Ex. Provtagning av svavelsyra på silikagelrör

Provtagningsflöde: 0,20 l/min
Provtagningstid: 4 timmar
=> Provtagningsvolym: 48 l
Analyserad mängd: 16,3 ug sulfat
Medelvärde blank: 6,7 ug sulfat
=> 16,3-6,7= 9,6 ug sulfat
=> $\frac{9,6 \text{ ug}}{48 \text{ l}} = 0,20 \text{ mg/m}^3$

Lägsta blankvärde: 4,7 ug sulfat => 0,24 mg/m^3
Högsta blankvärde: 9,6 ug sulfat => 0,14 mg/m^3

Försök gjordes för att undersöka om det främst var silikagelen som var kontaminerad eller om även glasullen var förorenad. Det visade sig att föroreningen var spridd över hela röret.

Enligt NIOSH metod 7903 tvättar man silikagelen och packar sina egna rör. Ett försök gjordes att tvätta silikagelen i SKC rören. Silikagelen från 10 st rör tömdes och tvättades enligt beskriven metod, med avjoniserat vatten i olika omgångar. Analysen visade att föroreningen fanns kvar på silikagelen. Ytterligare en tvättning gjordes men inte heller denna gav något bättre resultat. I försöken har olika slags glasull tvättats och analyserats på sulfatinnehåll. Även glasullen innehöll sulfat efter rening.

5.3.2 Bakgrundsnivåer i filter

Cellulosaacetatfilter är den traditionella provtagningsmetoden för de oorganiska syror som förekommer i aerosolform. Dessa har dock analyserats med titrimetrisk och kolorimetrisk metod. Idag finns det även metoder (18,21) beskrivna för jonkromatografisk analys.

Även cellulosaacetatfiltren (AAWP 03700, Millipore) visade sig ha bakgrundshalter av störande joner (se tabell 3 o 4). På filtren var det inte sulfat som var den dominerande jonen utan fosfat. Eftersom provtagningsvolymen är så mycket högre på filtren jämfört med silikagelrören blir föroreningen förhållandevis mycket lägre.

Ex. Provtagning av fosforsyra på filter

Provtagningsflöde: 2,0 l/min
Provtagningstid: 4 timmar
=> Provtagningsvolym: 480 l
Analyserad mängd: 99,2 µg fosfat
Medelvärde blank: 3,2 µg fosfat
=> 99,2-3,2= 96,0 µg fosfat
=> $\frac{96\ \mu g}{480\ l} = 0.20\ mg/m^3$

Lägsta blankvärde: 0 µg fosfat => 0,21 mg/m^3
Högsta blankvärde: 8,9 µg fosfat => 0,19 mg/m^3

På filtertillverkarens rekommendationer testade vi också filter av annat material. Här visade sig åter sulfat dyka upp som förorening (se tabell 3).

I jakten på kontaminationskällor har även stödplattorna (som sitter bakom filtret), och provtagningskassetterna testats. Vi har dock inte kunnat visa att dessa skulle vara orsak till föroreningarna på filtren.

Tabell 3. Bakgrundsvärden filter, jonkromatografi

Datum	Filter typ	Batch Nr	Antal prover	µg sulfat medelv	C.V	µg fosfat medelv	C.V
880818	AAWP	?	10	ed	ed	6,0	9.7%
880825	-"-	?	9	ed	ed	3,2	43,6%
880915	-"-	?	10	ed	ed	6,0	11,7%
880915	-"-	F7E102930	3	ed	ed	ed	ed
880919	-"-	R8C302060	3	ed	ed	5,3	10,8%
880919	-"-	F7S127620	3	ed	ed	8,9	0
880905	HVLP	?	5	3,6	7,9%	ed	ed
880818	DVPP	?	4	3,2	77,1%	ed	ed

Tabell 4. Bakgrundsvärden filter, kolorimetri

Datum	Filter typ	Batch Nr	Antal prover	µg fosfat medelv	C.V
880810	AAWP	?	6	9,0	12,6%
880812	-"-	?	9	8,0	17,0%

5.3.3. Analysmetodens detektionsgräns och reproducerbarhet

Den praktiska detektionsgränsen för analysmetoden är 0,3 µg/ml.

Reproducerbarheten testades genom att tre standardlösningar analyserades vardera åtta gånger i följd.

Nivå	Antal	SO_4^{2-}		PO_4^{3-}	
(µg/ml)		S.D.	C.V.(%)	S.D.	C.V.(%)
1	8	0,66	9,0	0,46	3,2
5	8	0,46	1,4	0,50	0,8
10	8	0,94	1,4	1,12	1,0

5.4 Diskussion

I orginalartikeln från NIOSH (9) beskrivs tillverkningen av silikagelrör. Tvättning av silikagelen samt packning av rören är tidskrävande och det vore fördelaktigt att kunna använda kommersiellt tillgängliga silikagelrör.

Bakgrundsnivåerna av olika joner i provtagningsmedierna är ett stort problem. Mest bekymmersamt blir det vid provtagning på silikagelrör. Detta beroende på den stora spridningen mellan rören och höga halter i förhållande till provtagna mängder.

Under arbetets gång så har silikagelrörens användbarhet ifrågasatts. Vi kontaktade M E Cassinelli, NIOSH, som utvecklat metod 7903 (17). Svaret anlände i mitten av december och även om det var sent (ur projektets synvinkel) har vi fått svar på några av våra frågor.

Vi frågade bl a varför hon i den första artikeln (13) beskrev att man behövde ett silikagelrör med 700 mg/200 mg silikagel (det långa röret skulle optimera upptaget av aerosoler) medan det i den senare publicerade metod 7903

rekommenderades 400/200 mg silikagel. Cassinelli svarade att man vid senare undersökningar funnit att man kunde använda sig av det kortare röret om man istället för en glasullspropp i rörmynningen hade ett litet glasfiberfilter. Glasfiberfiltret skulle samla upp den största mängden aerosoler medan gasfasen anrikades på silikagelen. Hon påpekade också att röret från SKC (som vi har använt oss av) inte hade det rätta filtret utan fortfarande använde sig av glasull. Däremot skulle rör som tillverkas av Supelco (ORBO-53) ha detta filter. På NIOSH har man undersökt föroreningshalten i båda dessa kommersiellt tillhandahållna rör och konstaterat att ORBO-53 var minst förorenat.
Vid anrikning på filter är problemet med föroreningar inte lika stort då föroreningshalten här är mindre i förhållande till den större provtagningsvolymen.

Problemen med silikagelrören gjorde att vi vid fältmätningarna använde både cellulosaacetatfilter och silikagelrör. Våra fältmätningar gällde de rent aerosolbildande syrorna, svavel- och fosforsyra, och för dessa finnns det metoder beskrivna för filter/jonkromatografi. Att gå över till andra filtertyper medförde inga fördelar ur föroreningssynpunkt och dessutom är dessa inte testade beträffande desorption och genombrott.

Problemen med föroreningar vid upparbetningen verkar vara lösta i och med användandet av filterpatroner.

Jonkromatografisk analys fyller kraven på specifik och känslig metodik med dagens krav/gränsvärden, vilket innebär att man med normala flöden och provtagningstider kan bestämma lufthalter mindre än en tiondel av gränsvärdet.

En vidareutveckling av provtagnings- och analysmetoder för oorganiska syror, till att gälla såväl ång- som aerosolform innefattar;

- utvidgning av den jonkromatografiska analysen till att gälla alla de oorganiska syrorna

- jämförelser mellan jonkromatografi och annan analysmetodik (titrering och kolorimetri) bör göras utifrån prov genererade i laboratoriemiljö.

- bakgrundsnivåerna i de silikagelrör som vi inte har använt (ORBO-53) måste testas

- fullständigt upptag av aerosoler på silikagelrör måste verifieras

- undersökning av preparerade stödplattor i kombination med filter som ett alternativ till silikagelrören.

- dessutom följa utvecklingen beträffande denudertekniken. Detta då det ur medicinsk synvinkel kan vara en fördel om man kan skilja ång- och aerosolfas.

6. AEROSOLGENERERINGSKAMMARE

6.1 Bakgrund

För att kunna testa provtagningsmetodernas genombrottsegenskaper samt göra jämförelser mellan de olika provtagningsmetoderna, behövdes en möjlighet att producera aerosolprover i laboratoriemiljö. Vad vi sökte var ett enkelt system för generering av svavel- och fosforsyraaerosoler, som inte fick vara allt för utrymmes- och kostnadskrävande. Det finns dock få system beskrivna för generering av vätskeaerosoler.

NIOSH har byggt en aerosolgenereringskammare för att kunna validera framtagna provtagnings- och analysmetoderna för de oorganiska syrorna (9). Systemet bygger på att en aerosol av en utspädd syralösning genereras i ett munstycke från en inhalator avsedd för medicinskt bruk. Aerosolen förs sedan tillsammans med spädluft in i en blandningsdel, längst ner i den vertikalt ställda kammaren. Efter en utjämningsdel når aerosolen själva provtagningskammaren med laminärt flöde. Apparaturen medger samtidigt parallell provtagning av tolv prover.

6.2 Beskrivning

Eftersom det var syror som skulle genereras måste kammaren byggas i plast eller glas. Den måste också få plats i ett dragskåp med god ventilation i syrafast material.

Kammaren tillverkades i akrylplast där vissa av mellanplattorna och locket utgjordes av PVC-plast (fig 5).

För själva genereringen av syraaerosolen användes en inhalator för medicinskt bruk (Pari Inhalierboy, Siemens-Elema). Denna inhalator består av en kompressor, en behållare för inhalationslösningen samt ett munstycke. Tillverkaren anger ett partikelspektrum på 0,5 - 5,5 µm.

I botten av kammaren är det fyra ingångar för tryckluft som används som spädluft. I de försök som utförts har ett spädluftsflöde på cirka 25 l/min använts.

I locket finns uttag för fyra parallella provtagningar samt en utgång som leds in i dragskåpsutsuget. För att kunna balansera från- och tilluft i kammaren monterades en ventil i utsuget till dragskåpet.

Det är svårt att generera en bestämd koncentration då förlusterna i kammaren är stora. En ungefärlig koncentration justeras med koncentrationen på syralösningen, spädluften och det antal öppningar i munstycket som hålls öppna.

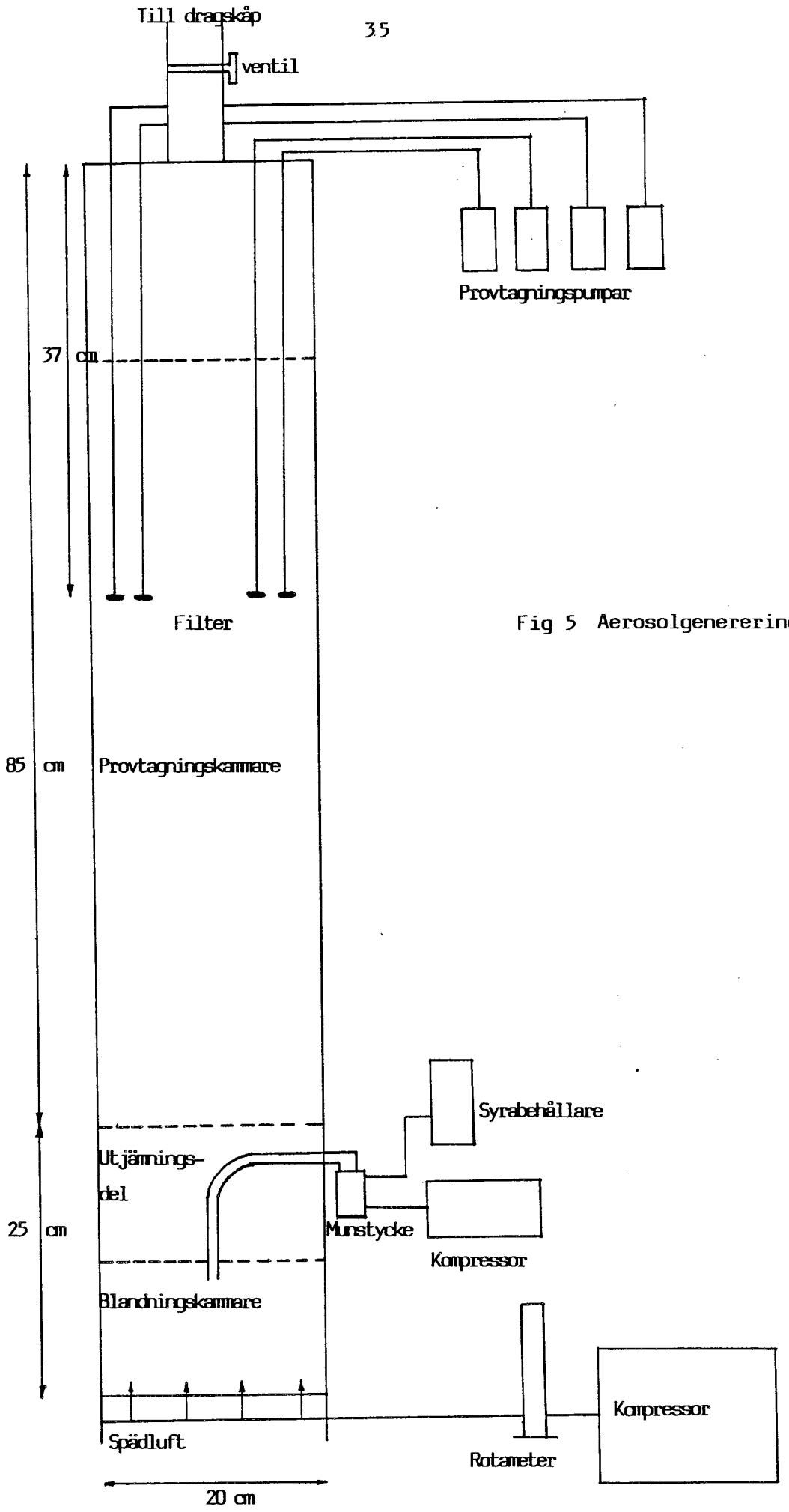


Fig 5 Aerosolgenereringskammare

6.3 Resultat

Vid de första provkörningarna testades spridningen mellan filtren samt koncentrationsnivåerna. Målsättningen var att kunna generera halter inom området 0,1 - 2 mg/m^3.

I en första försöksomgång (se tabell 5) har en fosforsyralösning, 0,5 ml H_3PO_4/l, använts. Endast tre provportar användes och proverna togs upp på cellulosaacetatfilter (Millipore). Analysen skedde, som tidigare beskrivits, med jonkromatografi. Provtagningsflödet var 2 l/min, provtagningstiden 2 timmar och spädluftflödet 25 l/min. I genereringsmunstycket hölls 2 utgångar öppna.

I den andra omgången (se tabell 6) blandades en syralösning med 0,3 ml H_3PO_4/l och 0,2 ml H_2SO_4/l. Vid varje körning provtogs fyra filter på samma sätt som ovan men med den skillnaden att vi här endast hade en av utgångarna på genereringsmunstycket öppen för att få ner koncentrationen något. Vid de olika försöken placerades pumparna vid samma provtagningsport från gång till gång. Pump YMC 31 gav vid alla tillfällen ett lägre värde. I två fall berodde detta på att filtret ramlade av under provtiden men i tre fall har vi ingen förklaring. Pumpens flöde har kontrollerats och visat sig vara konstant.

Tabell 5

Datum	Prov Nr		Fosforsyra (mg/m^3)
881024	I		1,11
	II		1,08
	III		1,11
		medelvärde:	1,10
		C.V.:	0,91%
881025	IV		1.40
	V		1,59
	VI		1,62
		medelvärde:	1,54
		C.V.:	6,49%

Tabell 6.

Datum	Prov Nr	Pump Nr	Svavelsyra (mg/m^3)		Fosforsyra (mg/m^3)	Anm
881108	1 A	YMC 32	0,56		0,76	
	1 B	YMC 31	0,53		0,73	?
	1 C	YMC 38	0,55		0,75	
	1 D	YMC 33	0,54		0,76	
		medelvärde:	0,55	medelvärde:	0,75	
		C.V.:	2,02%	C.V.:	1,61%	
881108	2 A	YMC 32	0,62		0,83	
	2 B	YMC 31	(0,02)		(0,06)	?
	2 C	YMC 38	0,62		0,83	
	2 D	YMC 33	0,60		0,82	
		medelvärde:	0,61	medelvärde:	0,83	
		C.V.:	0,98%	C.V.:	0,36%	
881109	3 A	YMC 32	0,64		0,86	
	3 B	YMC 31	(0,10)		(0,18)	filtr raml av
	3 C	YMC 38	0,64		0,84	
	3 D	YMC 33	0,65		0,87	
		medelvärde:	0,64	medelvärde:	0,86	
		C.V.:	1,09%	C.V.:	1,40%	
881109	4 A	YMC 32	0,86		0,99	
	4 B	YMC 31	(0,29)		(0,45)	filtr raml av
	4 C	YMC 38	(0,41)		(0,59)	slang lossnade
	4 D	YMC 33	0,73		0,88	
		medelvärde:	0,80	medelvärde:	0,93	
		C.V.:	8,54%	C.V.:	5,57%	
881110	5 A	YMC 32	0,84		0,96	
	5 B	YMC 31	0,78		0,91	?
	5 C	YMC 38	0,84		0,96	
	5 D	YMC 33	0,83		0,96	
		medelvärde:	0,82	medelvärde:	0,95	
		C.V.:	3,16%	C.V.:	2,53%	

6.4 Diskussion

De första provkörningarna i aerosolkammaren har visat att vi kan generera aerosoler inom det för oss aktuella området. Genom att täppa till ett av de två hålen i genereringsmunstycket samt sänka koncentrationen på syralösningen kan en halt under gränsvärdet genereras. Önskvärt är dock att kunna generera halter på 0,1 mg/m^3. Den uppgång i koncentration som sker under försöksserien har vi ännu ingen förklaring till.

Skillnaden mellan proverna orsakas inte bara av kammarens atmosfär utan beror även på pump- och analysfel. Det är dock förbryllande med det genomgående lägre värdet på proverna i port B. Utgår man från att felet är systematiskt och utesluter dessa värden, är spridningen mellan övriga prover relativt liten.

Fortsatta försök bör omfatta;

- felsökning efter orsaken till den stora avvikelsen på port B
- försök att reproducera en viss halt
- testa generering inom hela koncentrationsområdet 0,1-2 mg/m^3

FÄLTMÄTNINGAR

7. MÄTNING AV SVAVELSYRADIMMA VID EN BATTERIFABRIK

7.1 Bakgrund

Som ett led i en större hälsoundersökning på ett företag med batteritillverkning tillfrågades Yrkesmedicinska kliniken om vi kunde göra mätningar på svavelsyra-exponerade arbetstagare.

7.2 Arbetsbeskrivning

Vid företaget tillverkas allehanda batterier, alltifrån startbatterier till ubåtsbatterier. Blyackumulatorerna är uppbyggda av ett antal positiva och negativa plattor. Laddningen utföres antingen, som för de lösa plattorna, i speciella formationskar före monteringen eller så laddas det färdigmonterade batteriet. På formationsavdelningen laddas positiva och negativa plattor och på torrladdningsavdelningen enbart positiva plattor i formationskar. Ett stort antal plattor kan laddas samtidigt. Vid industribatteri- och startbatteriladdningen laddas de färdiga batterierna. Vare sig laddningen sker i batteriet eller i formationskaren utförs den i svavelsyra. Vid laddningen alstras värme och samtidigt sker en viss sönderdelning av vatten, så att vätgas och syrgas utvecklas. Syrgas- och vätgasbubblorna rycker med sig svavelsyradroppar upp i luften. Formationskaren är försedda med utsug. På formationsavdelningen påbörjas ofta s k utbyggnad (urplockning av färdigladdade plattor) innan svavelsyran har svalnat och samtliga gasbubblor försvunnit. På torrladdningsavdelningen töms däremot karen innan utbyggnad sker.

7.3 Provtagning och analys

Mätningarna har utförts vid sammanlagt tre olika tillfällen under hösten 1988, 17 augusti, 22 september samt den 18 oktober. Mätningarna har omfattat de avdelningar där en

tänkbar exponering förelåg, dvs formationsavdelningen, industribatteriladdningen, startbatteriladdningen och torrladdningen. Vid det första provtagningstillfället togs ett antal stationära prover på filter och silikagelrör, detta för att vi skulle få en bild av i vilka nivåer proverna låg samt om det fanns andra ämnen som störde analysen. Vid de två andra mättillfällena gjordes både stationära och personburna exponeringsmätningar.

Exponeringsmätningarna på avdelningarna för industribatteriladdning, startbatteriladdning och torrladdning har utförts under en arbetsdag. Exponeringsmätning och stationär mätning på formationsavdelningen har utförts under två arbetsdagar. Exponeringsmätningarna har utförts endast då arbetstagarna arbetet med svavelsyraexponerat arbete, vilket har inneburit en exponeringstid på mellan 4-7,5 timmar.

Personburen provtagning på cellulosaacetatfilter (AAWP 03700, Millipore) har utförts med bärbara pumpar vid ett flöde på 2 l/min. Arbetstagarna har burit ett filter på höger axel och en pump i en sele på ryggen. Vid stationära mätningar har filtren varit monterade cirka 1,5 m över golvnivån. Anrikning på silikagelrör (ST 226-10-03, SKC) har enbart skett stationärt och med ett flöde på 0,2 ml/min.

Analysen har utförts på Yrkesmedicinska kliniken med jonkromatografi enligt metod som beskrivs i rapportens laborativa del. Med kännedom om provtagen luftvolym och mängd svavelsyra, som fastnar i filtret, har medelkoncentrationen av svavelsyra under provtagningstiden beräknats.

7.4 Hygieniskt gränsvärde

I Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling AFS 1987:12 "Hygieniska gränsvärden", anges 1 mg/m^3 som nivågränsvärde och 3 mg/m^3 som korttidsvärde för svavelsyra.

7.5 Resultat

Resultaten från exponeringsmätningarna redovisas i tabellerna 6 och 7. De stationära mätningarna redovisas i tabell 8. Av mätresultaten framgår att exponeringen för svavelsyradimma på formationsavdelningen ligger på 1/5 av nivågränsvärdet eller lägre. På startbatteriladdningen har laddningsvakten en exponering på 0,4 mg/m^3, vilket är det högsta värdet. Det höga värdet kan bero på att det kommit stänk på filtret. Den lägsta exponeringen finner vi på industribatteriladdningen och torrladdningen.

7.6 Diskussion

Om man jämför avdelningarna formation och torrladdning så är arbetsuppgifterna likartade. Den stora skillnaden mellan avdelningarna är dock att svavelsyran är urtappad vid in- och utbyggnad på torrladdningsavdelningen. Detta leder till en exponeringsnivå som ligger 10 gånger lägre än på formationsavdelningen, där den varma syran finns kvar i karen när locken öppnas.

Den 7 december redovisades mätresultaten för berörd personal och företagshälsovård. Vid detta möte framkom önskemål, från exponerad personal, om ytterligare mätningar. Under 1989 kommer därför bl a mätningar att göras på startbatteriladdningen, för att se om det höga värdet på laddningsvakten var en tillfällighet. Även på formationsavdelningen kommer flera mätningar att göras. Här skall mätningarna omfatta en serie 15-minuters prover under ett förmiddagspass. Detta för att få en klarare bild av koncentrationsvariationerna och för att spåra eventuella koncentrationstoppar vid vissa arbetsmoment.

De provresultat som redovisas för anrikning på silikagelrör är relativt osäkra. Detta beroende på den osäkerhet som finns i det blankvärde som har dragits från provvärdena. (se laborativ del)

Tabell 6. Exponeringsmätning 880922

Avdelning	Prov Nr.	Provtagningstid	Svavelsyra (mg/m^3)	Anm.
Torrladdning	F 01	452 min 05.02-12.37 rast 08.55-09.58	0,02	In- och utbyggnad
Torrladdning	F 02	424 min 05.24-13.37 rast 08.55-10.04	0,01	In- och utbyggnad
Startbatteri-laddning	F 03	411 min 06.98-13.58 rast 09.11-10.10	0,16	i- och ur-plockning av batt.
Startbatteri-laddning	F 04	411 min 06.04-13.58 rast 09.10-10.13	0,40	laddnings-vakt
Formation	F 05	339 min 06.24-12.31 rast 11.41- 12.31	0,21	in- och ut-byggnad
Formation	F 06	313 min rast 06.28-11.41	0,11	in- och ut byggnad
Formation	F 07	361 min 06.34-12.31 rast 11.41-12.31	0,11	in- och ut-byggnad
Industri-batteriladdning	F 08	424 min 06.38-14.32 rast 09.19-10.09	0,01	fyller batt med H_2SO_4
Industri-batteriladdning	F 09	421 min 06.41-14.33 rast 09.20-10.11	0,01	reglerar, kontroll. syrahalt

Tabell 7. Exponeringsmätning 881018

Avdelning	Prov Nr	Provtagningstid	Svavelsyra (mg/m^3)	Anm
Formation	F 18	149 min 06.18-11.02 rast 08.13-10.28	0,04	in- och ut-byggnad industri
Formation	F 19	166 min 06.20-11.34 rast 07.38-10.06	0,16	in- och ut-byggnad warta
Formation	F 20	185 min 06.19-11.33 rast 07.55-10.04	0,04	in- och ut-byggnad industri
Formation	F 21	166 min 06.21-11.34 rast 07.38-10.05	0,17	in- och ut-byggnad warta

Tabell 8. Stationära mätningar, formation

Datum	Prov Nr.	Provtagningstid	Provvolym (l)	Svavelsyra (mg/m^3)
17/8	F CF1	236 min,10.28-14.24	472	0,10
	F DF1	236 min,10.28-14.24	472	0,10
	S 10	236 min,10.28-14.24	48,1	0,11
22/9	F 10	269 min,08.06-12.35	538	0,18
	F 11	269 min,08.06-12.35	538	0,18
	F 12	258 min,08.17-12.35	516	0,17
	F 13	258 min,08.17-12.35	516	0,03
	S 01		52,2	0,15
	S 02		52,3	0,13
	S 03		50,8	0,17
	S 04		47,7	0,13
18/10	F 22	309 min,06.32-11.41	618	0,04
	F 23	308 min,06.33-11.41	616	0,03

F = Cellulosaacetatfilter

S = Silikagelrör

8. MÄTNING AV FOSFORSYRA I LUFT VID EN FOSFATERINGS ANLÄGGNING

8.1 Bakgrund

I en anläggning för fosfatering av hållare till kullager ersatte man vid årsskiftet 1986-87 zinkfosfateringen med manganfosfatering:

De som arbetar med fosfateringen eller med reparationer av anläggningen upplever mer besvär av luftvägsirriterande ämnen och illamående med den nya fosfateringsmetoden.

8.2 Arbetsbeskrivning

I fosfateringsanläggningen avfettar och fosfaterar man hållare till kullager.

Hållarna avfettas i tank 1 med natriummetasilikat, natriumhydroxid, natriumkarbonat och vätmedel. Badtemperaturen är 55° C och pH 10. I tank 2 sköljs hållarna av innan de förs vidare till föraktiveringen i tank 3. Föraktiveringen sker med manganfosfat och natriumpolyfosfat vid en badtemperatur på 45-50° C. Fosfateringen sker i tank 4 med fosforsyra, manganfosfat, nickelfosfat och salpetersyra. Badtemperaturen är 95-98° C och pH 2-3. Reaktionen startar genom tillsats av små mängder stålull (järn).

Fosfateringen pågår i stort sett kontinuerligt i tvåskift. Sker inga driftstörningar befinner sig den som sköter fosfateringen största delen av arbetstiden vid staplingen av hållare. Han exponeras mest vid byte av värmepatroner och vid rutinkontroller av baden.

Det som framför allt skiljer manganfosfatering från zinkfosfatering är att badtemperaturen har ökat från 60-70° C till 95-98° C vid manganfosfatering.
I fosfateringsbadet förekommer en viss mängd fri fosforsyra. Vid den höga temperaturen som badet har (98° C) kommer mer

vattenånga att förekomma i luften ovanför baden jämfört med zinkfosfatering. Vattenångan kommer även att innehålla fosforsyra, olika fosfatjoner liksom små mängder svårlösliga fosfater.

Fosfateringsbadet liksom värmestavarna i baden beläggs mycket snabbt med avlagringar sannolikt mangan- och järnfosfater. Baden rengörs var 14:e dag och fyra värmestavar byts varje dag. Vid rengöringen av badet används friskluftsmask. Vid byte av värmestavar används ej andningsskydd trots att temperaturen i badet är 95-98° C.

8.3 Provtagning och analys

Den 8:e september 1988 gjordes stationära mätningar med anrikning parallellt på cellulosaacetatfilter och silikagelrör. Proverna togs i andningshöjd uppe vid fosfateringsbadet. Målet med mätningen var att få parallellt tagna prover att analysera med den jonkromatografi-metod som nu satts upp vid kliniken. Ett av filtren analyserades kolorimetriskt för jämförelse mellan metoderna.

Fyra filter och två silikagelrör placerades ut under en provtagningstid på 4 timmar. Till filtren användes MSA pumpar med ett flöde på 2 l/min och till silikagelrören användes Gilian pumpar med ett flöde på 0,2 ml/min.

Vid analysen visade det sig att en av filterkasetterna var ur funktion vilket ledde till att endast ett filter kördes kolorimetriskt.

8.4 Resultat

Resultaten framgår av tabell 9. Analysen av filter visar på ett värde runt 1/5 av gränsvärdet medan analysen av silikagelrören inte ger någon detekterbar koncentration av fosfat.

Tabell 9.

Jonkromatografi:

Prov Nr.	Provvolym (l)	Fosforsyra (mg/m^3)
Filter 1	480	0,17
Filter 3	480	0,23
Silikagelrör 1	49,2	ed
Silikagelrör 2	44,5	ed

Kolorimetri:

Prov Nr.	Provvolym (l)	Fosforsyra (mg/m^3)
Filter 2	480	0,20

8.5 Diskussion

Vid en tidigare mätning, våren 1988, genomfördes dels personburen provtagning på den som arbetade med manganfosfateringen och dels stationär provtagning i närheten av fosfateringsbadet. Prov samlades dels på filter och dels på silikagelrör. Filterproverna analyserades kolorimetriskt och silikagelrören med jonkromatografi (av Analytica AB).

De resultat som vi har fått när vi analyserade filtren, dels med jonkromatografi och dels kolorimetriskt, visar på samma storleksordning som vid den tidigare mätningen. Det är också god överensstämmelse mellan analysteknikerna. Det behövs dock fler värden för att detta skall kunna sägas säkert.

Vad som är anmärkningsvärt med båda dessa mätningar är att inga detekterbara mängder fosfat har kunnat påvisas på de provtagna silikagelrören. Förklaringen kan dock vara ett ofullständigt upptag av aerosoler på de silikagelrör (SKC) som vi har använt oss av.

Eventuella ytterligare mätningar bör omfatta tester av de andra silikagelrör som finns på marknaden (Supelco), samt fler filterprover för jämförelse mellan provtagnings- och analysmetoderna.

9. MÄTNING AV SALTSYRA-AVGÅNG VID ETT PAPPERSBRUK

9.1 Bakgrund

Efter den årliga avkalkningen av sulfatkokaren vid ett pappersbruk uppsökte en av personalen sjukhus med konstaterat lungödem. Då misstanke fanns om att det skulle kunna ha orsakats av de kemikalier som använts vid avkalkningen, kontaktades Yrkesmedicinska kliniken.

9.2 Arbetsbeskrivning

Pappersbruket producerar cirka 50 000 ton sulfatmassa årligen och framställer cirka 40 000 ton papper, merparten tunna specialkvaliteter.

Kokeriet har fyra satskokare á 125 m^3. Normala kokbetingelser är en temperatur på 170° C och trycket 7,5 bar. Koktiden är cirka 5 h från fyllning till tappning. Fabriken körs kontinuerligt 3-skift och den som sköter kokaren är enda fasta befattningshavare på kokeriet.

Med tiden bildas beläggningar av främst kalciumkarbonat på silplåtar m m i kokaren. Årligen avkalkas därför kokaren. Tidigare har sulfaminsyra och saltsyra använts och arbetet har utförts av inhyrd personal. Numera används en formulerad produkt, kalkex (Farmacon AB, 060-30900), vars verksamma beståndsdelar innehåller klorvätesyra, fosforsyra, tensider och korrosionsinhibitorer. Produkten har tidigare använts i mixeriet vid rengöring av mesafilter.

Innan avkalkningen sköljs kokaren med vatten. Därefter fylls den med vatten över silplåtarna (cirka 20 m^3). Cirka 1 m^3 flytande kalkex trycks därefter in underifrån med hjälp av en mindre pump. Detta arbete görs av förmannen. Den cirka 5 procentiga lösningen i kokaren har efter inblandning ett ph på cirka 1,2. Lösningen cirkuleras sedan med kokarens cirkulationspump i 8-10 timmar och värms till max 60-70° C. Kokarlocket är inte fastskruvat och vanligtvis ställer man flispåfyllsningsapparaten i kokaröppningen så att man får en

skorsten för avgående gaser. Flispåfyllningsapparaten mynnar på flisloftet ovanför kokarna. Här kommer flisen på bandtransportörer från flissilon vid påfyllningen. En hel del flis faller av och normalt ingår en städning av loftet under förmiddagsskiftet. I taket ovanför finns evakueringsfläktar.

Mätningen utfördes 880613. Avkalkning av kokare 3 hade startat på morgonen och pågick under mätningen. Flispåfyllaren användes som "skorsten" och var under de första fyra timmarna av mätningen helt ansluten till kokaren. Under de sista fyra timmarna lyftes flispåfyllarröret upp ett par centimeter. Detta gjordes för att simulera förhållandena vid kokare 4 som inte medger samma passning av röret som kokare 3. Två kokare var i normal drift under mätningen.

9.3 Provtagning och analys

Mätningen gjordes stationärt i ansiktshöjd dels på manöverplan bredvid kokartoppen och dels på flisloftet vid sidan av flisfyllarens övre del.

Vid provtagningen användes dels 0,8 µm cellulosaacetatfilter (AAWP 03700, Millipore) och silikagelrör (ST 226-10-03, SKC) och dels impingerflaskor med natriumacetat som absorptionsvätska. Eftersom detta var en mätning som utfördes med kort varsel hade vi ej hunnit kontakta något analyslaboratorium innan mätningen, detta fick till följd att vi aldrig fick tag i något laboratorium som kunde analysera absorptionsvätskan med hjälp av jonselektiv elektrod för klorid. Av filter och silikagelrör tog vi dubbelprover där den ena hälften skickades till Analytica AB för analys, och den andra hälften analyserade vi själva.

Cellulosaacetatfiltren användes för att anrika den aerosolbildande fosforsyran och proverna (märkta D i tabell 10) analyserades av Analytica AB, dels med röntgenfluorescens m a p totalfosfor och dels med kolorimetrisk metod m a p fosfathalt. Silikagelrören (märkta S i tabell 10) analyserades jonkromatografiskt m a p kloridhalt.

Mätning av fosgenhalt gjordes med hjälp av kolorimetrisk ampull (Dräger CH19401) i utsläppspunkten vid kokartoppen.

9.5 Hygieniska gränsvärden

Enligt AFS 1987:12 "Hygieniska gränsvärden" har fosforsyra ett nivågränsvärde på 1 mg/m^3 och ett korttidsvärde på 3 mg/m^3. Klorväte (saltsyra) har ett takgränsvärde på 8 mg/m^3 (5 ppm) och fosgen ett takgränsvärde på 0,2 mg/m^3 (0,05 ppm).

8.5 Resultat

Resultaten framgår av tabell 10. De uppmätta halterna uppgår till bråkdelar av ämnenas gränsvärden. Genom att flisfyllningsröret drogs upp under den sista delen av mätningen ökade fosforsyra koncentrationen till detekterbara halter både på manöverplan och flisloftet.

Någon fosgen kunde inte detekteras med hjälp av kolorimetrisk ampull. Denna har dock en detektionsgräns på 0,04 ppm, dvs i nivå med takgränsvärdet.

Tabell 10. (Analyserade av Analytica AB)

Prov Nr	Provtagnings-plats	Tidpunkt (mg/m^3)	Fosforsyra (mg/m^3)	Klorväte (mg/m^3)
DI	Manöverplan	15.15-17.15	<0,01	-
D5	Manöverplan	17.18-19.15	0,02	-
S1	Manöverplan	15.15-19.15	-	<0,02
D2	Flisloftet	15.35-17.35	<0,01	-
D7	Flisloftet	17.40-19.35	0,03	-
S3	Flisloftet	15.35-19.35	-	<0,02

De prover som senare analyserades av oss med jonkromatografi, m a p fosforsyra och klorid, gav inga detekterbara halter.

Ett varmt tack till alla vid Yrkesmedicinska kliniken!

Speciellt vill jag rikta mig till min handledare Göran för allt bistånd och för hans försök att lära mig de tre saker som en kemist bör kunna, nämligen

* hålla reda på sina prover
* räkna rätt på tiopotenserna
* kunna behärska sin förtvivlan

samt till Linnéa, Marita och Eva-Britt för allt hjälp med granskning, rättning och utskrift av arbetet.

REFERENSER

1. ILO Encyclopaedia of occupational health and safety third (reversed) edition 1983

2. Ahlborg G, Hogstedt C, Sundell L, Åman G "Laryngeal cancer and pickling house vapors" Scand J Work Environ Health 7 239-240, 1981

3. Steenland K, Schnorr T, Beaumont J, Halperin W, Bloom T "Incidence of laryngeal cancer and exposure to acid mist" British J of Ind Med 1988;45 766-776

4. Soskolne C, Zeighami E, Hanis N et al. "Laryngeal cancer and occupational exposure to sulfuric acid" Am J Epidemiol 1984; 120 358-69

5. Forastier F, Valesnin S, Salimei E, et al. "Respiratory cancer among soap production workers" Scand J Work Environ Health (in press)

6. Beaumont J, Leveton J, Knox K, Bloom T, McQuiston T, et al "Lung cancer mortality in workers exposed to sulfuric acid mist and other acid mists" J Nat Cancer Inst 79;5 911-921 1987

7. Arbetarskyddsfonden Rapport 1983:7 "Strategi vid undersökning av kemiska miljöfaktorer"

8. Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling AFS 1987:12 "Hygieniska gränsvärden"

9. Cassinelli M E, Taylor D G, "Monitoring for inorganic acids" ACS Symposium series 149; 137-152, 1981

10. Mercer T. "Aerosol technology in hazard evaluation" Academic Press NY, 151-154 1973

11. Rudling J "Bestämning av klorväte i luft" Arbetarskyddsstyrelsen, Undersökningsrapport 1982;32

12. Arbetarskyddsstyrelsen "Bestämning av fluorider och fluorväte i luft" Metodserien nr 1015, 1979

13. Ferm M, Samuelsson U, Sjödin Å, Grennfelt P, "Longrange transport of gaseous and particulate oxidized nitrogen compounds" Atm Environ Vol 18;9 1731-1735, 1984

14. Ferm M, "A Na_2CO_3-coated denuder and filter for determination of gaseous HNO_3 and particulate NO_3^- in the atmosphere" Atm Environ Vol 20;6 1193-1201, 1986

15. Small H, Stevens TS, Bauman W. Anal Chem 47, 1801, 1975

16. NIOSH Method Nr. S174 "Sulfuric acid" Issued:8/1/75

17. NIOSH Method Nr. 7903 "Inorganic Acids" Issued 2/15/84

18. Occupational Safety and Health Administration, OSHA "Sulfuric acid in workplace atmospheres" Method ID-113

19. Arbetarskyddsstyrelsen "Provtagning av gasformiga luftföroreningar med gastvättflaska" Metodserien Nr. 1007, 1977

20. NIOSH Method Nr. S333 "Phosphoric acid" Issued:8/29/75

21. Occupational Safety and Health Administration, OSHA "Phosphoric acid in workplace atmospheres" Method ID-111

22. Gjerde DT, Schmuckler G, Fritz JS. JK Chromatogr. 186 509, 1979

23. Gunderson EC, Anderson CC, "Collection Device for separating airborne vapor and particulates". Am Ind Hyg Assoc J, 48, 1987, 634-638

YRKESMEDICINSKA KLINIKENS FÖRLAG
S:t Sigfridsgatan 85
412 66 Göteborg
031-83 06 15
Kerstin Johanson

BESTÄLLNINGSLISTA

VETENSKAPLIGA RAPPORTER FRÅN YRKESMEDICINSKA KLINIKEN, GÖTEBORG

Nr		Pris
1	**Epidemiologisk utvärdering av "Cancerrisk vid aerosolexposition - oljedimma - inom mekanisk verkstadsindustri".** Thiringer G, Johannisson B, Lillienberg L o a, 1978.	25:-
2	**Hälsokontroll av oljedimexponerad personal.** Järvholm B, Thiringer G, 1980.	25:-
3	**Upprepad hälsokontroll av oljedimexponerad personal.** Järvholm B, Hoffmann M, Sällsten G, o a, 1982.	25:-
4	**Luftvägssjukdomar och exponeringsförhållanden vid mjukpapperstillverkning.** Eriksson J, Järvholm B, Norin F, 1983.	25:-
5	**Jämförande studier av kolrör (SKC) och dosimeter (3M) i fält vid mätning av styren, xylen och etylbensen resp etylacetat.** Sällsten G, Hagberg S, 1983.	25:-
6	**Blyexponering vid bilkylrenovering.** Hoffmann M, 1983.	25:-
7	**Förekomst av premaligna hudförändringar hos arbetare exponerade för mineralolja.** Järvholm B, Fast K, Lavenius B, Tomsic P, 1984.	25:-
8	**Effekter av lösningsmedelsexponering på kognitiva funktioner, neurofysiologiska funktioner och livsmönster.** Ekberg K, Barregård L, Hagberg S o a, 1984.	50:-
9	**Cancersjuklighet vid polering i rostfritt stål - en epidemiologisk studie vid tre verkstadsföretag.** Järvholm B, Lillienberg L, 1982.	25:-
10	**Synpunkter på en utvidgad hälsoundersökning av anställda på fartyg med farlig last.** Nilsson R, 1984.	35:-
11	**Mortalitet och cancerincidens vid en skofabrik.** Sällsten G, Barregård L, 1985.	25:-
12	**Lungfunktionspåverkan av mjukpappersdamm.** Järvholm B, Bake B, Brolin I o a, 1985.	25:-
13	**Inverkan av hög luftfuktighet vid provtagning av petroleumkolväten på kolrör.** Kindbom K, 1985.	25:-
14	**Mortalitet och cancerincidens hos arbetare exponerade för statiska magnetfält.** Barregård L, Järvholm B, Ungethüm E, 1985.	25:-
15	**Cancerrisk och dödsorsaker hos oljedimexponerade - uppföljning av en epidemiologisk studie.** Järvholm B, Lavenius B, Sällsten G, 1985.	30:-
16	**Kemiska hälsorisker i reprocentraler vid Göteborgs universitet.** Lillienberg L, Nordlinder R, 1986.	30:-
17	**Städare och arbetsmiljö.** Nilson L, Thiringer G, 1986.	30:-
18	**Påverkan på lungor och luftvägar vid mjukpapperstillverkning.** Thorén K, Sällsten G, Bake B o a, 1987.	30:-
19	**Risker vid skärvätskeexponering.** Järvholm B, Lavenius B, 1987.	30:-
20	**Tankarbetarnas arbetsmiljö.** Lillienberg L, Högstedt B, Järvholm B o a, 1987.	30:-
21	**Dödlighet av astma, lungcancer, maligna lymfom och ventrikelcancer hos pappersarbetare och andra yrkeskategorier.** Thorén K, Järvholm B, Hörte L G, 1987.	30:-
22	**Rapport från seminarium om riskerna med organiska lösningsmedel.** Edling C, Järvholm B, 1988.	30:-
23	**Dödsorsaker och cancerincidens efter yrkesmässig exponering för oorganiskt kvicksilver.** Barregård L, Sällsten G, Järvholm B o a, 1988.	30:-
24	**Kvicksilverexponering i svensk kloralkaliindustr, 1946 - 1984.** Sällsten G, Barregård L, Järvholm B, 1988.	30:-
25a	**Frånvaro bland städare på städcentralen vid Sahlgrenska sjukhuset i Göteborg, 1984.** Herloff B, Nilson L, 1988.	50:-
25b	**Städare och frånvaro.** (sammanfattning) Herloff B, Nilson L, 1988.	30:-
26	**Undersökning av cytostatikahanterande sjuksköterskor inom Göteborgs sjukvård.** Thiringer G, Järvholm B, Jönsson D o a, 1988.	30:-

V g vänd

YRKESMEDICINSKA KLINIKENS FÖRLAG
S:t Sigfridsgatan 85
412 66 Göteborg
031-83 06 15
Kerstin Johanson

BESTÄLLNINGSLISTA

VETENSKAPLIGA RAPPORTER FRÅN YRKESMEDICINSKA KLINIKEN, GÖTEBORG

Nr		Pris
27	**Akuta och subakuta symptom till följd av exponering för neurotoxiska ämnen.** Utprovning av ett symptomformulär samt upprepad mätning med ett perceptivt prov, "Prickar". Nilson L, Hagberg S, Sällsten G, 1988.	30:-
28	**Hälsoundersökning, särskilt avseende genotoxisk påverkan, av sjömän på kemikalie- och produkt- tankfartyg.** Nilsson R, Nordlinder R, Granung G o a, 1989.	30:-
29	**Arbetsmiljön vid asfaltarbete** - Litteraturöversikt. Nordström G, 1989.	30:-
30	**Cerebrospinalvätskan hos patienter med kronisk toxisk encefalopati efter exponering för organiska lösningsmedel.** Barregård L, Wikkelsö C, Rosengren L o a, 1989.	30:-
31	**Provtagning och analys av oorganiska syror i luft.** Sundell L, Ljungkvist G.	30:-

Namn_____

Adress_____

Postadress_____