



LUND UNIVERSITY

Krom- och nickelemission vid termisk sprutning

Bohgard, Mats; Welinder, Hans; Akselsson, Roland

1980

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Bohgard, M., Welinder, H., & Akselsson, R. (1980). *Krom- och nickelemission vid termisk sprutning*. (Arbetarskyddsfonden ASF Dnr 78/138; Vol. LUTFD/TFKF-3024/1-30). Teknisk Hygien, Institutionen för Kärnfysik, Lunds Tekniska Högskola.

Total number of authors:

3

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00

TEKNISK HYGIEN
INSTITUTIONEN FÖR KÄRNFYSIK
LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA

LUTFD/TFKF-3024/1-30 (1980)

Krom- och nickel- emission vid termisk sprutning

MATS BOHGARD¹, HANS WELINDER² OCH ROLAND AKSELSSON^{1,3}

- 1) INSTITUTIONEN FÖR KÄRNFYSIK, LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA
- 2) YRKESMEDICINSKA KLINIKEN, LUNDS LASARETT
- 3) INSTITUTIONEN FÖR HYGIEN, LUNDS UNIVERSITET

ETT ARBETE INOM PROGRAMMET FÖR TEKNISK HYGIEN MED
STÖD FRÅN ARBETARSKYDDSFONDEN (ASF DNR 78/138)

Dokumentutgivare

Inst för kärnfysik, Lunds

Handläggare Tekn Högskola

Mats Bohgard

Författare

Mats Bohgard, Hans Welinder
och Roland Akselsson

Dokumentnamn

Rapport

Utgivningsdatum

1980-05-10

Dokumentbeteckning

LUTFD2/(TFKF-3024)/

Ärendebeteckning 1-30 (1980)

ASF Dnr 78/138

Arbetarskyddsfonden

Dokumenttitel och undertitel

Krom- och nickelemission vid termisk sprutning

Referat (sammandrag)

Partikulära luftföroreningar från fem olika metoder för termisk sprutning med krom- och nickelhaltiga tillsatsmaterial har karakteriserats med avseende på elementsammansättning, partikelstorleksfördelning och kemisk form hos krom. Resultaten visar att det finns signifikanta skillnader i rökens egenskaper beroende på sprutmetod och tillsatsmaterial. Gemensamt för de undersökta metoderna är att en stor del av de bildade aerosolerna utgörs av partiklar som är mindre än 1 μm , att den relativa metallsammansättningen är lika med tillsatsmateriallets relativa innehåll samt att partiklarna innehåller sexvärt krom.

En förstudie av möjligheterna att använda kromkoncentrationen i urin för exponeringskontroll, har genomförts.

Följande analysmetoder har använts vid karakteriseringarna: PIXE, ESCA, TEM, DPC-analys och AAS.

Referat skrivet av

Författarna

Förslag till ytterligare nyckelord

Arbetsmiljö, aerosoler, termisk sprutning, PIXE, TEM, ESCA, krom, nickel

Klassifikationssystem och -klass(er)

Index termer (ange källa)

Omfång

30 sidor

Språk

Sekretessuppgifter

Dokumentet kan erhållas från

Programmet för teknisk hygien,
Institutionen för kärnfysik,
Sölvegatan 14, 223 62 LUND

Pris

Övriga bibliografiska uppgifter

ISSN

ISBN

Mottagarens uppgifter

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

KROM- OCH NICKELEMISSION VID TERMISK SPRUTNING

0. INLEDNING	2
1. SAMMANFATTNING AV RESULTATEN	3
Bakgrund	3
Resultat från fem metoder	3
Hur kan resultaten användas?	3
2. KARAKTERISERING AV PARTIKULÄR KROM- OCH NICKELEMISSION	5
Inledning	5
Provtagningsmetodik	5
Analysmetodik	7
Resultat	9
Resultatens användbarhet vid förenklade provtagningar	18
3. UTSÖNDRING AV KROM I URIN VID TERMISK SPRUTNING -EN LITEN FÖRSTUDIE	21
Inledning	21
Metodbeskrivning	23
Resultat	26
Diskussion	29
4. REFERENSER	30

0. INLEDNING

Projektets avsikt har varit att karakterisera den partikulära krom- och nickelemissionen vid olika metoder för termisk sprutning. Termisk sprutning är en sammanfattande benämning för metoder inom verkstadsindustrin där metaller, metallföreningar och keramer smälts och sprutas på maskindelar för att reparera skador orsakade av slitage och korrosion, samtidigt som man ger ytan hög motståndskraft mot olika slags angrepp (ref 1). Ofta innehåller tillsatsmaterialen metallerna krom och nickel. Krom- och nickelföreningar i luftburen form utgör väl dokumenterade hälsorisker (ref 2).

Projektet består av två delar. I den första delen har röken från fem olika metoder för termisk sprutning med krom- och nickelhaltiga tillsatsmaterial karakteriserats med avseende på elementinnehåll, partikelstorleksfördelning och kemisk form hos krom. I projektets andra del har en förstudie av möjligheterna till biologisk exponeringskontroll av krom och nickel genomförts. Exponeringsmätningar har gjorts för två sprutoperatörer under två arbetsdagar. Resultaten bör kunna ligga till grund för planering av mer omfattande studier av möjligheterna till biologisk exponeringskontroll vid termisk sprutning.

Arbetet har utförts inom programmet för Teknisk Hygien vid Institutionen för kärnfysik, Lunds Tekniska Högskola och Yrkesmedicinska kliniken, Lunds Lasarett. Samtliga provtagningar har gjorts hos AB Gränges-Metalock i Malmö. Projektets planering och genomförande samt utvärderingen av resultaten har gjorts i samarbete med anställda vid företaget. Thomas Winther och Krister Boklund deltog vid valet av sprutmetoder. Bengt Nilsson utförde sprutningarna vid provtagningarna för karakteriseringen av den partikulära emissionen. Vid exponeringsmätningarna deltog Matti Pusa och Svein Trondsen. Thomas Winther, Bengt Nilsson och Matti Pusa har också deltagit i diskussionerna om resultaten. Detta samarbete har varit mycket väsentligt för projektets genomförande, eftersom det har medfört att de stora kunskaper och erfarenheter om termisk sprutning som finns vid företaget har kunnat utnyttjas.

Det nyligen avslutade ASF-stödda projektet "Luftföroreningar vid svetsning" (Dnr 74/109) vid programmet för Teknisk Hygien har utgjort en god grund för föreliggande studie, genom att största delen av den provtagnings- och analysmetodik som har använts för att karakterisera röken från termisk sprutning, har utvecklats inom svetsprojektet. Gerd Johansson och Klas Malmqvist, som har utfört huvuddelen av arbetet med svetsprojektet, har även biträtt i föreliggande projekt.

1. SAMMANFATTNING AV RESULTATEN

Bakgrund

Vid termisk sprutning bildas täta aerosoler med varierande metallsammansättningar. Ofta används krom- och nickelhaltiga tillsatsmaterial, varvid höga halter av krom- och nickelföreningar kan spridas till luften. Vissa krom- och nickelföreningar är sedan länge kända för att kunna ge mycket allvarliga skador i andningsvägarna.

Resultat från fem metoder

För de fem metoder vars partikulära emission har karakteriserats, har aerosolen samma relativa metallsammansättning som tillsatsmaterialet. Till skillnad från vad som gäller för svetsrök, har således ingen metall anrikats i röken. Elementsammansättningen var oberoende av partikelstorlek.

Den respirabla delen av röken (partiklar med diameter mindre än 5 μm) utgjorde mellan 40 och 90% av den totala rökmängden för de olika metoderna. Den respirabla delen dominerades viktmässigt av partiklar med diameter mindre än 0.25 μm .

Upp till 70% av kromet på partikelytorna var sexvärt. Det är den hälsofarligaste formen av krom. Vissa sexvärda kromföreningar har påvisats kunna ge upphov till cancer i luftvägarna. Efter tvättning av den insamlade röken sjönk andelen sexvärt krom på partikelytorna kraftigt. Med den tvättmetod som användes utlöstes 2-10% av det totala kromet i partiklarna. Detta krom var sexvärt. Det analyserade sexvärda kromet fanns huvudsakligen i den respirabla fraktionen.

Hur kan resultaten användas?

Antalet undersökningar kommer sannolikt att öka vid arbetsplatser där man har anledning att misstänka, att koncentrationerna av hälsofarliga ämnen i luften ligger i närheten av eller överstiger de hygieniska gränsvärdena. Mätningar och analyser av luftföroreningar är kostsamma och det är önskvärt att det tas fram bra mät- och analysrutiner som ger god trygghet till rimliga kostnader.

Karakteriseringar av den typ som har gjorts i detta arbete, är avsedda att tillsammans med enkla provtagningar och analyser ge underlag för bedömningar av arbetsmiljöer där termisk sprutning förekommer. Det krävs emellertid karakteriseringar av fler än fem metoder, för att man med någon säkerhet ska kunna dra generella slutsatser om luftföroreningssituationen vid termisk sprutning.

Filterinsamling med utvägning av insamlad rök, är ett exempel på enkel provtagning som borde kunna öka i omfattning. Med väl karakteriserade källor till luftföroreningarna kan man med hjälp av sådana mätningar uppskatta exponeringen av olika ämnen. Om exponeringen med god marginal underskrider gällande gränsvärden, behöver inte mer kostsamma och tidskrävande analyser utföras. Resultaten i denna rapport kan ligga till grund för sådana bedömningar när det gäller de fem metoder som har karakteriserats i detta arbete.

Biologisk provtagning kan vara fördelaktig jämfört med mätning av den direkta

exponeringen om den är enklare och billigare. Dessutom kan biologiska prov ge ett bättre mått på hälsoriskerna, eftersom det finns individuella variationer i upptag och eftersom exponeringen kan ha olika fysikaliska och kemiska egenskaper. För krom har koncentrationen i urin föreslagits vara ett användbart mått. En enkel förstudie, som bör kunna ligga till grund för en större undersökning av eventuella samband mellan exponering och koncentration av krom i urin, har genomförts.

2. KARAKTERISERING AV PARTIKULÄR KROM- OCH NICKELEMISSION

Inledning

Det är ofta viktigt att man har god kännedom om egenskaperna hos de partikulära luftföroreningar som bildas vid olika arbetsprocesser. Det gäller dels då man vill bedöma hälsoriskerna utifrån kända faktorer, dels då man genom epidemiologiska eller toxikologiska studier vill lära sig mer om sambanden mellan exponering och hälsoeffekter. God kännedom om exponeringens art bör också kunna ge förutsättningar att effektivisera övervakningen av olika arbetsmiljöer genom att onödiga mätningar undviks eller genom att enklare mätningar kan göras. Vid utveckling av eliminationsteknik är det också väsentligt att luftföroreningskällan är väl karakteriserad.

Vid termisk sprutning alstras en tät aerosol som kan medföra hög exponering för t.ex. krom och nickel. Om inte mycket god eliminationsteknik tillämpas på arbetsplatser där termisk sprutning försiggår, föreligger stor risk att exponeringen överstiger gällande gränsvärden.

Intressanta egenskaper hos aerosolen från termisk sprutning är elementsammansättningen, storleksfördelningen hos partiklarna, kroms oxidationstal och löslighet. Storleksfördelningen har betydelse för hur stor del av aerosolen som deponeras i andningsvägarna och var denna deponering sker medan kroms oxidationstal och eventuellt även löslighet har mycket stor betydelse för hälsoeffekterna (ref 3).

I detta arbete karakteriserades fem aerosoler genererade vid olika sprutförfaranden. Undersökningen avsåg att ge svar på följande frågor:

- 1) Hur är krom, nickel och andra metaller fördelade på partiklar i olika storleksfraktioner?
- 2) Hur stor del av totala massan i olika storleksfraktioner utgörs av krom, nickel och andra metaller?
- 3) Vilket oxidationstal har krom i röken?
- 4) Förekommer krom i lättlöslig eller svårlöslig form?

Provtagningsmetodik

De aerosoler som bildades vid fem olika metoder för termisk sprutning med vanliga krom- och nickelhaltiga tillsatsmaterial har karakteriserats. Sprutningarna utfördes med de inställningar av sprututrustningarna som rekommenderas av tillverkaren (METCO). De använda metoderna med respektive sprutparametrar angivna redovisas i tabell 1.

SPRUTMETOD	TILLSATS-MATERIAL	SPRUT-UTRUSTNING	TILLSATSMATERIELETS HUVUDBESTÄNDSDELAR I VIKTSPROCENT	TRÅD-DIAMETER (mm)	SPRUT-KAPACITET (kg/h)
1 a Flamsprutning med tråd	METCOLOY 2	METCO IOE	Fe: 85 Cr: 13 Ni: 0.5	3.17	5.9
1 b - " -	- " -	METCO 3K (3 st)	- " -	4.76	3 x 7.26
2 Flamsprutning med pulver	METCO 44	METCO 5P	Ni: 76 Cr: 16 Fe: 8	-	8.2
3 Flamsprutning med tråd	METCOLOY 33	METCO IOE	Ni: 60 Cr: 16 Fe: 22.5	3.17	8.2
4 Ljusbågs-sprutning	METCOLOY 2	METCO RG (32V, 320A)	Fe: 85 Cr: 13 Ni: 0.5	2.31	14.5
5 Plasmasprutning med pulver	METCO 44	METCO 3MB	Ni: 76 Cr: 16 Fe: 8	-	9.1

Tabell 1. Sprutmetoder som har använts i undersökningen. Inställningar av gasblandningen, gasflöden, lufttryck etc. har gjorts enligt tillverkarens (METCO'S) anvisningar för resp. sprututrustning - tillsatsmaterial.

Proven togs huvudsakligen inne i sprututrymmet i närheten av sprutobjektet i stället för ute i arbetslokalen. Anledningen till detta var dels att provtagningarna blev mindre känsliga för störningar av annan pågående verksamhet i verkstaden, dels att ett stort antal provtagningar kunde utföras under den tid som stod till vårt förfogande, vilket innebär större precision i resultaten jämfört med om provtagningarna hade gjorts ute i arbetslokalen. För en av metoderna gjorde vi också en fullständig karakterisering i arbetslokalen under normala produktionsförhållanden (jämför metod 1a (provtagning i sprututrymmet) och 1b (provtagning i lokalen), observera att olika tråddiameter användes).

Tre olika provtagare användes. Minst fem insamlingar med varje provtagare gjordes för var och en av de fem metoderna. Provtagarna var placerade 50-150 cm över och 50-100 cm bakom sprutobjektet. Vid provtagningarna varierades provtagarnas placering inom ovan nämnda avstånd från sprutobjektet. Detta minskade risken för att valet av en viss provtagningspunkt skulle få en avgörande inverkan på bestämningen av rökens egenskaper. De tre provtagarna beskrivs nedan.

provtagare 1

Denna provtagare består av fyra parallella filter, varav två med föravskiljning av den icke-respirabla fraktionen enligt den s.k. Johannesburgkonventionen (ref 4). Luftflödet genom varje filter är 1.9 l/min., vilket är föravskiljarnas arbetsflöde (Casella General Purpose Personal Sampler). Membranfilter (Millipore MF) med 0.22 μ m pordiameter används. Insamling med denna provtagare möjliggör bestämning av aerosolens metallinnehåll, andelen respirabel fraktion för respektive metall, kroms oxidationstal samt att man kan få en uppfattning om de ingående kromföreningarnas löslighet. De fyra insamlarna är anslutna till ett gemensamt cylindriskt munstycke (50 mm diameter) varvid samma mängd aerosol når

de båda totalfiltren och de båda föravskiljarna vid insamling. Lufthastigheten i det vertikala munstycket (6.5 cm/s) sätter en övre gräns för hur stora partiklar som kan samlas in. Det utförande av provtagaren som användes i detta arbete medger insamling av partiklar med aerodynamisk diameter upp till 45 μm .

provtagare 2

En modifierad Battelle kaskadimpaktor (ref 8) användes för partikelstorleksuppdelning av aerosolen. Impaktorn delar upp aerosolen i sju storleksfraktioner i intervallet 0-16 μm . Metallinnehållet i de prover som erhålls från impaktorn kan bestämmas med PIXE-metoden (se nedan).

provtagare 3

Provtagaren består av två parallella filterhållare, vilka förses med membranfilter (Millipore MF) med 0.025 μm pordiameter. Före exponering förses filtrena med ett tunt kolskikt genom förångning. Efter provtagningen lakas den lösliga delen av röken på det ena filtret ur, varefter de båda filtrena förses med ytterligare ett tunt kolskikt. Filtrena placeras i etylacetat varvid filtermatrisen löser sig och kvar får man partiklarna fixerade mellan två kolskikt, vilket möjliggör studier av enstaka partiklar med transmissionselektromikroskop.

Analysmetodik

För att utförligt karakterisera de aerosoler som bildas vid termisk sprutning har vi använt ett antal olika analysmetoder. Dessa metoder beskrivs kortfattat nedan.

partikelinducerad röntgenstrålningsanalys

Partikelinducerad röntgenstrålningsanalys (PIXE) är en multielementmetod som har utvecklats vid institutionen för kärnfysik i Lund. PIXE-metoden har utvecklats för rutinanalyser av arbetsmiljöaerosoler inom ASF-projektet "Luftföroreningar vid svetsning" (ref 5). Samtliga grundämnen som är tyngre än fosfor kan kvantifieras med denna metod med detektionsgränser i storleksordningen 1 ng. Metoden är nödvändig för analys av de små provmängder som erhålls från Battelleimpaktorn och mycket fördelaktig för elementanalyser av aerosoler deponerade på membranfilter. I detta projekt har ca 300 PIXE-analyser utförts.

DPC-metoden och vattenlöslig kromfraktion

DPC-metoden är en standardmetod för bestämning av sexvärt krom i vattenlösningar (ref 6). För bestämningen av den lösliga delen av det sexvärda kromet samlas aerosolen på membranfilter. Den lösliga delen av röken lakas sedan ur med destillerat 37-gradigt vatten buffrat med $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ till pH 7.4. Difenyylkarbazid (DPC) reagerar med sexvärt krom och bildar ett färgat komplex. Genom att mäta absorbansen vid en viss ljusvåglängd bestäms halten sexvärt krom i vattenlösningen.

Vissa forskningsresultat tyder på att cancerogeniteten hos sexvärt krom beror på den aktuella kromföreningens löslighet (ref 3). För närvarande vågar man i

Sverige ej lita på att sexvärt krom i en del föreningar skulle vara mindre farligt. Då gränsvärdesdiskussionen för krom sannolikt kommer att föras under lång tid, är det ändå intressant att försöka få en uppfattning om lösligheten hos det sexvärda krom som bildas vid termisk sprutning. Löslighet är i detta sammanhang inget väldefinierat begrepp så länge vi inte känner till den kemiska och biologiska absorptionen av innehållet i partiklar deponerade i andningsvägarna.

I föreliggande arbete användes den procedur som har beskrivits i ref 7. 25 ml av det buffrade vattnet har fått rinna genom filter med belastningen 50 - 500 $\mu\text{g}/\text{cm}$ under 3 - 5 minuter. Det på detta sätt utlösta kromet analyserades med avseende på sexvärt krom med DPC-metoden. Utlöst total kromhalt bestämdes med atomabsorptionsspektrofotometri.

ESCA

Vid ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bestrålas provet med monoenergetisk röntgenstrålning som kan slå ut elektroner ur atomernas elektronskal. Dessa elektroners energi ger information om oxidationstillståndet på ytan av provet. Ett ca 0.002 μm tjockt ytskikt av partiklarna analyseras med ESCA-metoden. ESCA-analyserna utfördes vid Institutionen för Oorganisk kemi 1, Lunds Universitet.

transmissionselektronmikroskopi

Med transmissionselektronmikroskop studeras partiklarnas struktur. Eftersom ESCA är en ytanalysmetod är sådana studier nödvändiga för att få en uppfattning om ESCA-analysernas representativitet. Dels studeras om partiklarna har ett ytskikt som avviker från partiklarnas inre, dels kan partiklarnas area relativt deras volym uppskattas.

Analysproceduren för bestämning av kroms oxidationstal har delvis utvecklats inom projektet "Luftföroreningar vid svetsning" (ref 5) och den är utförligt beskriven i ref 7.

Resultat

aerosolernas metallsammansättning

I tabell 2 redovisas aerosolernas metallsammansättning. För metod 1 har även insamling av rök i arbetslokalen utförts (metod 1b) och resultaten visar att det inte finns någon signifikant skillnad i ämnessammansättning beroende på provtagningsplats. För samtliga metoder gäller att det inte finns någon signifikant (<10%) skillnad mellan total och respirabel fraktion.

METALL	METOD					
	1 a	1 b	2	3	4	5
	Flamsprutning METCOLOY 2	Flamsprutning METCOLOY 2	Flamsprutning METCO 44	Flamsprutning METCOLOY 33	Ljusbågssprutning METCOLOY 2	Flamsprutning METCO 44
Krom	5.6±0.2	7.5±1	9.4±0.3	7.3±1.7	7.3±0.7	8.2±0.8
Järn	40±2	44±4	2.8±0.1	6.6±1	41±4	3.2±0.5
Nickel	< 1	< 1	35±2	22.5±3	< 1	30±3
Övriga detekterade element	Ni, Mn, Cu, Zn, Co, Mo	Ni, Cu, Mn, Zn, Mo	Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb	Mo, Mn, Cu, Zn,	Cu, Mn, Ti, Co, Zn, Mo	Zn, Mn, Cu

Tabell 2. Metallsammansättning. Rökens metallinnehåll är angiven i % av den totala vikten. För "övriga detekterade element" gäller att deras förekomst i röken med stor sannolikhet har orsakats av andra aktiviteter i lokalerna än den aktuella sprutningen eller att de ingår med mindre än 1 % vardera av rökens totalhalt, varvid vi inte kan bedöma om de kommer från den aktuella sprutningen eller är en störning från andra aktiviteter. Övriga detekterade element är ordnade efter avtagande förekomst i luften.

I de fall samma tillsatsmaterial har använts till olika sprutprocesser skiljer sig inte aerosolens metallsammansättning nämnvärt. Detta gäller flamsprutning och ljusbågssprutning med tråd (METCOLOY 2) samt flamsprutning och plasmasprutning med pulver (METCO 44).

Andra metaller än järn, krom och nickel detekterades. De resultaten är mycket svårtolkade eftersom sprutning med andra metoder och material utfördes i

angränsande lokaler och utrymmen under provtagningsdagarna. Vid flamsprutning med METCOLOY 33 fann vi t.ex. 2% molybden i röken trots att tillsatsmaterialet inte innehåller molybden. Flamsprutning med molybdenhaltigt material utfördes dock i en angränsande lokal under provtagningarna.

För resultaten från flamsprutning med METCOLOY 2 (metod 1b) i arbetslokalen har vi också en ökad osäkerhet. Provinsamling ute i lokalen blir känsligare för inverkan av annan pågående verksamhet.

partiklarnas storleksfördelning

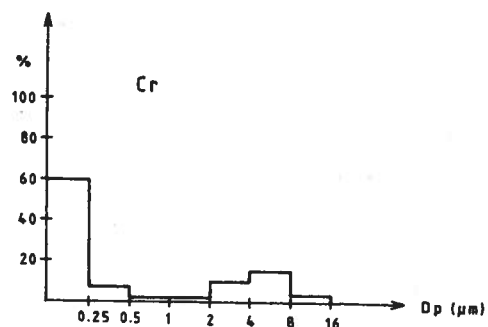
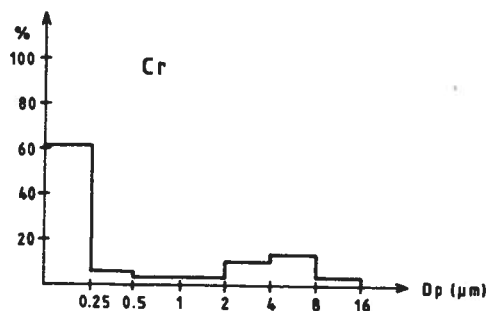
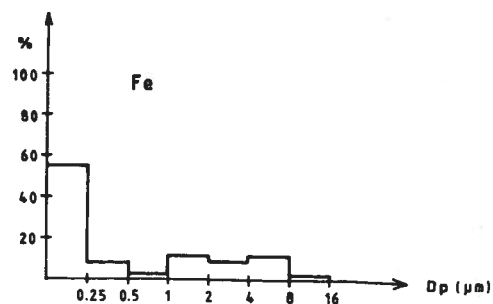
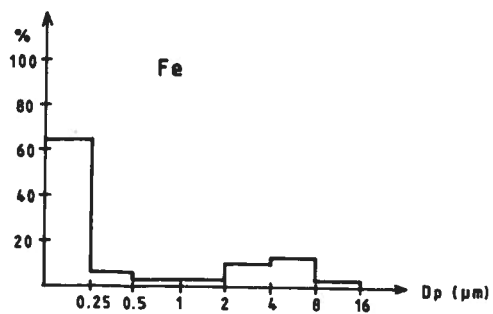
Två metoder har använts för bestämning av partiklarnas storleksfördelning. Dels har parallella insamlingar skett på filter med och utan föravskiljning, dels har kaskadimpaktorer använts. I tabell 3 anges förhållandet mellan respirabel och total fraktion i röken från de fem metoderna. Resultaten visar att det finns signifikanta skillnader i andel respirabel fraktion beroende på sprutprocess och tillsatsmaterial. Observera att andel respirabel fraktion är relaterad till en totalfraktion som endast innefattar partiklar mindre än 45 μm .

METOD	Andel respirabel fraktion
1 a Flamsprutning METCOLOY 2	45 \pm 2
1 b Flamsprutning METCOLOY 2	39 \pm 3
2 Flamsprutning METCO 44	92 \pm 1
3 Flamsprutning METCOLOY 33	50 \pm 4
4 Ljusbågssprutning METCOLOY 2	83 \pm 2
5 Plasmasprutning METCO 44	54 \pm 2

Tabell 3. Andel respirabel fraktion i viktsprocent av den totala mängden partiklar med diameter upp till 45 μm . De angivna osäkerheterna är medelvärdenas standardavvikelser.

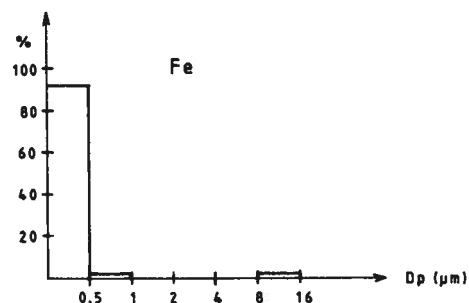
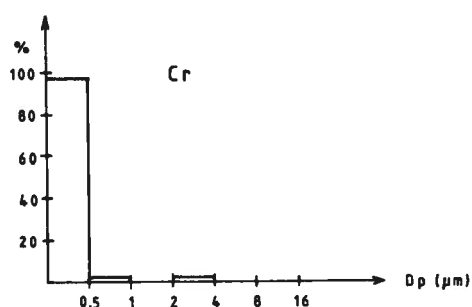
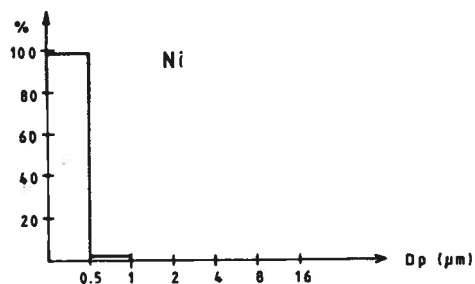
För flamsprutning med METCOLOY 2 finns det inte någon signifikant skillnad i andel respirabel fraktion mellan provtagningarna i arbetslokalen och i sprututrymmet. Värdena är beräknade från gravimetriska bestämningar och elementanalyser av rök från ett antal upprepade provtagningar.

Partiklar med diameter upp till 16 μm samlades in med kaskadimpaktor. Medelvärden för den procentuella viktsandelen i olika storleksfraktioner grundade på minst fem impaktormätningar för varje metod redovisas i figur 1 a-f för rökens huvudbeståndsdelar. Signifikanta skillnader mellan de olika metoderna finns, men för samtliga metoder gäller att en mycket stor del av rökens vikt utgörs av partiklar som är mindre än 0.25 μm . Det finns inga större skillnader för någon metod vad gäller metallsammansättningen i de olika storleksfraktionerna.



a) Metod 1a, flamsprutning med tråd (METCOLOY 2).

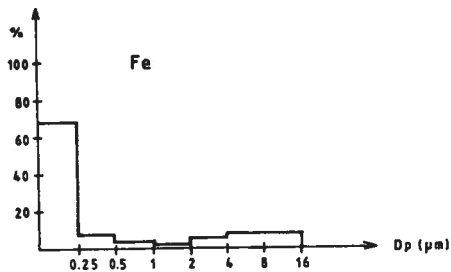
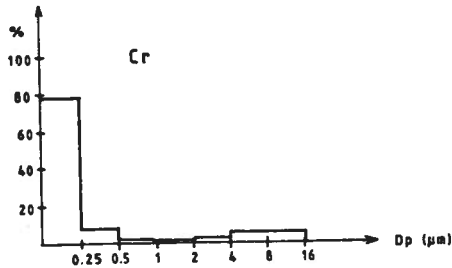
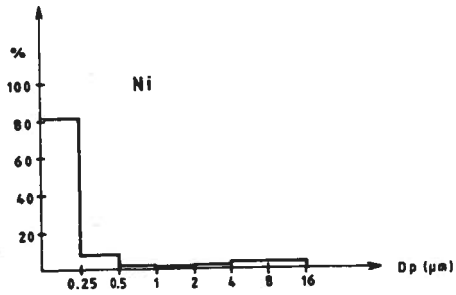
b) Metod 1b, flamsprutning med tråd (METCOLOY 2), provtagning i arbetslokalen.



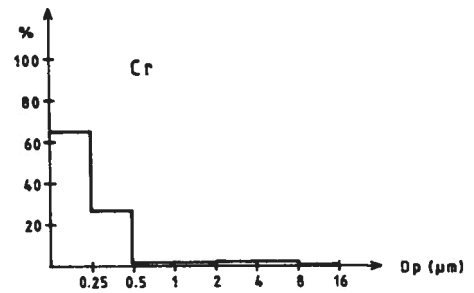
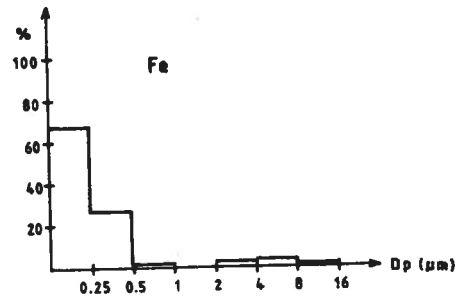
c) Metod 2, flamsprutning med pulver (METCO 44).

Figur 1a-c

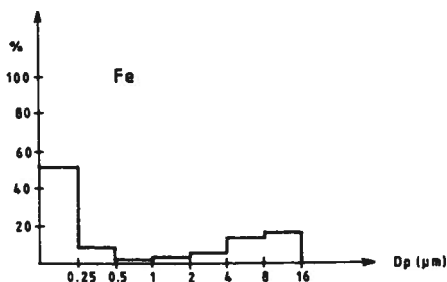
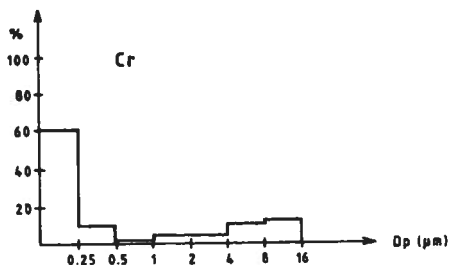
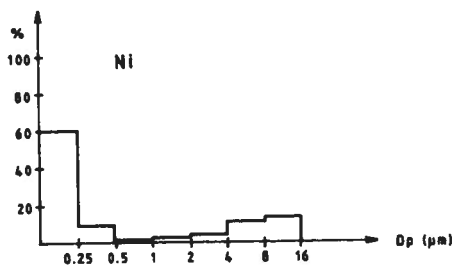
Andel av respektive elements massa i de olika storleksfraktionerna. Diagrammen gäller för partiklar med aerodynamisk diameter mindre än 16 μm . Standardavvikelsen för medelvärdet för respektive storleksfraktion är mindre än tre procentenheter.



d) Metod 3, flamsprutning med tråd, (METCOLOY 33)



e) Metod 4, ljusbågssprutning (METCOLOY 2).



f) Metod 5, plasmasprutning med pulver (METCO 44).

Figur 1d-f

Andel av respektive elements massa i de olika storleksfraktionerna. Diagrammen gäller för partiklar med aerodynamisk diameter mindre än 16 μm . Standardavvikelsen för medelvärdet för respektive storleksfraktion är mindre än tre procentenheter

kroms oxidationstal

Resultaten från kromanalyserna redovisas i tabell 4a och 4b. Eftersom det här finns skillnader mellan den totala och den respirabla partikelfractionen, redovisas fraktionerna var för sig.

Från resultaten av kromanalyserna kan följande generella egenskaper hos röken från de olika metoderna konstateras.

1. För samtliga metoder har sexvärt krom detekterats. Andelen sexvärt krom i röken är beroende av tillsatsmaterial och sprutprocess.
2. Det detekterade sexvärda kromet finns i den respirabla fraktionen. De respirabla partiklarnas sammanlagda area utgör över 99% av det totala antalet partiklars sammanlagda area, vilket medför att ytanalys med ESCA ger samma resultat för de båda fraktionerna. Kromanalyserna med atomabsorptions-spektrofotometri och DPC-metoden visar att allt utlöst krom är sexvärt.
3. Sexvärt krom på partiklarnas yta har detekterats för fyra av de fem metoderna i halter mellan 50 och 75 % av den totala mängden krom på partikelytan. För tre av metoderna har sexvärt krom i mindre löslig form detekterats.

	METOD					
	1 a	1 b	2	3	4	5
	Flamsprutning METCOLOY 2	Flamsprutning METCOLOY 2	Flamsprutning METCO 44	Flamsprutning METCOLOY 33	Ljusbågsprutning METCOLOY 2	Plasmasprutning METCO 44
Andel lösligt Cr	7.7±1	3.6±1	3.2±1	13±1	6.4±1	10±1
Andel lösligt Cr(VI)	6.6±1	3.1±1	1.9±1	10±1	5.1±2	9.7±1
Andel Cr(VI) på partikelytan	51±5	50±5	< 20	70±5	22±5	63±5
Andel Cr(VI) på partikelytan efter tvättning	< 15	27±5	< 15	18±5	18±5	20±5

Tabell 4 a. Andel sexvärt och lösligt krom i röken. Andelen lösligt Cr(VI) och Cr är angiven i % av det totala krominnehållet. Andelen Cr(VI) på partikelytan är angiven i % av det totala krominnehållet i det analyserade ytskiktet. De angivna osäkerheterna är medelvärdenas standardavvikelse.

	METOD					
	1 a	1 b	2	3	4	5
	Flamsprutning METCOLOY 2	Flamsprutning METCOLOY 2	Flamsprutning METCO 44	Flamsprutning METCOLOY 33	Ljusbågsprut- ning METCOLOY 2	Plasmasprut- ning METCO 44
Andel lättlösligt Cr	21±4	6.2±0.3	2.1±0.2	26±3	9±2	23±2
Andel lättlösligt Cr(VI)	18±5	5.8±0.5	1.8±0.2	25±4	9±2	22±2
Andel Cr(VI) på partikelytan	50±5	52±5	< 20	73±5	22±5	69±5
Andel Cr(VI) på partikelytan efter tvättning	< 15	22±5	< 15	< 15	17±5	36±5

Tabell 4 b. Andel sexvärt och lättlösligt krom i den respirabla fraktionen i röken. Andelen lättlösligt Cr(VI) och Cr är angiven i % av krominnehållet i den respirabla fraktionen. Andelen Cr(VI) på partikelytan är angiven i % av det totala krominnehållet i de analyserade respirabla partiklarnas ytskikt. De angivna osäkerheterna är medelvärdenas standardavvikelser.

Resultaten från ESCA- och DPC-analyserna ger inte en helt entydig bild av partiklarnas innehåll av sexvärt krom. Tre av de fem metoderna gav partiklar, som åtminstone i ytskikten innehöll en relativt hög andel sexvärt krom. Efter tvättning sjönk denna andel och sexvärt krom återfanns i tvättvattnet.

Den respirabla fraktionen dominerar helt den totala partikelyta som exponeras vid ESCA-analysen och tvättproceduren. Den respirabla fraktionens dominans gäller också för den sammanlagda partikelyta som kommer i kontakt med vävnader vid eventuell deponering i andningsvägarna. En jämförelse mellan den totala och den respirabla fraktionen (se tabell 4a och b) visar att andelen lättlösligt sexvärt krom var lägre för totalfraktionen än för den respirabla fraktionen. Ett undantag från detta var flamsprutning med METCO 44, där den respirabla fraktionen utgjorde mer än 90% av den totala, och inga signifikanta skillnader mellan fraktionerna förelåg. För samtliga metoder gäller att jämförelsen mellan fraktionerna (se tabell 2 och 4) stöder antagandet att den urlakade mängden sexvärt krom huvudsakligen kom från den respirabla fraktionen.

Analysresultaten medger flera olika tolkningsmöjligheter av hur det sexvärda kromet fördelar sig i partiklarna.

En möjlighet till tolkning är att det sexvärda kromet huvudsakligen finns i ett ytskikt av de respirabla partiklarna. Detta krom löser sig helt eller delvis

under tvättproceduren. Att partiklarna skulle ha ett ytskikt med avvikande sammansättning stöds dock ej av de elektronmikroskopistudier av partiklarna som har gjorts.

En annan möjlighet till tolkning är att det sexvärda kromet är homogent fördelat i partiklarna. Vid tvättningen urlakas det sexvärda kromet i ytskiktet. Efter tvättningen består partikelytan av svårösliga järn- och krom(III)-föreningar, som gör det sexvärda kromet i underliggande skikt svåråtkomligt för ESCA-analys och tvättprocedur. Den minskade andelen sexvärt krom på partikelytan efter tvättning kan också förklaras med antagandet, att sexvärt krom i partiklarna reduceras till trevärt under inverkan av tvättvattnet i kombination med andra kemiska föreningar i partiklarna.

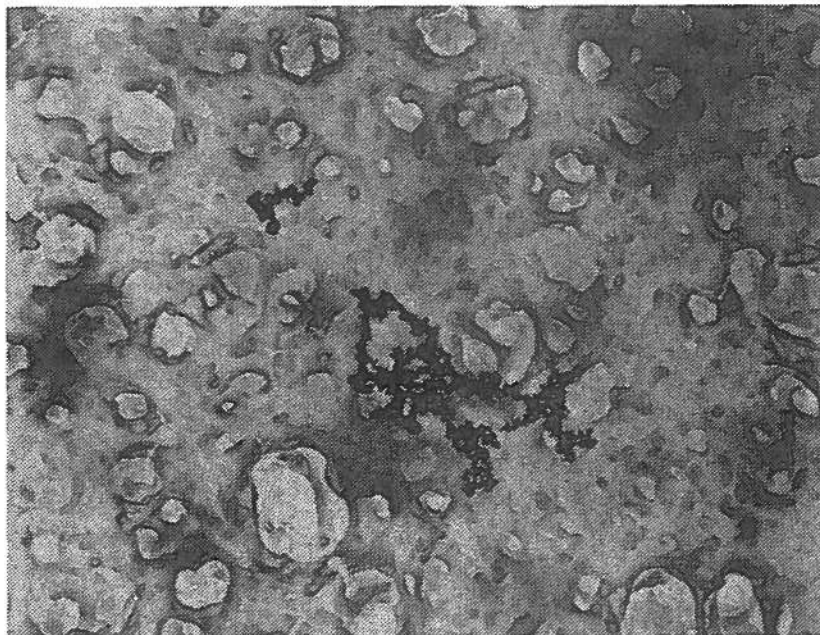
Med nuvarande kunskaper om sexvärda kromföreningars toxicitet kan man inte bedöma om några skillnader i hälsorisker föreligger mellan de ovanstående alternativen till tolkning.

Detta arbete visar klart att sexvärt krom kan utgöra en betydande del av kromet på ytan av partiklar från termisk sprutning. För den totala mängden sexvärt krom i partiklarna är resultaten osäkrare på grund av brister i analysmetodiken och det faktum att begreppet lösligt krom är oklart definierat. Med stöd av resultaten från detta arbete kan vi inte utesluta förekomsten av dokumenterat cancerogena kromföreningar i aerosolerna från någon av de undersökta metoderna.

elektronmikroskopi

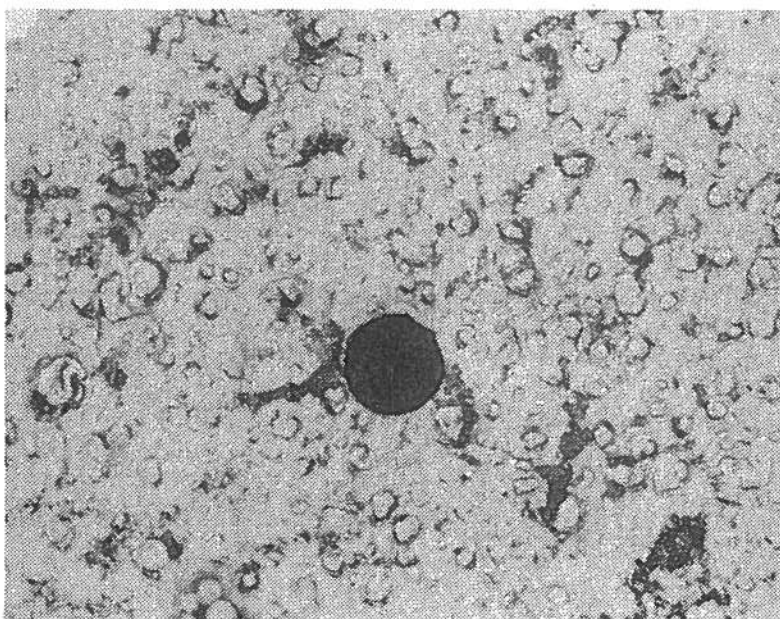
Enskilda partiklar har studerats med transmissionselektronmikroskopi. De små partiklarna är ofta aggregat av ännu mindre sfäriska primärpartiklar med diameter mellan 0.005 och 0.05 μm . ESCA-analysens resultat är representativa för 20-80% av dessa partiklars volym. De större partiklarna syns ofta vara homogena och sfäriska. Fig. 2a och b visar ett partikelaggregat respektive en sfärisk partikel från flamsprutning med pulver (METCO 44) sedda med ett transmissionselektronmikroskop.

a)



1 μ m

b)



1 μ m

Fig 2. Elektronmikroskopibilder av enstaka partiklar. a) visar ett partikelaggregat och b) en sfärisk partikel.

Resultatens användbarhet vid förenklade provtagningar

De karakteriseringar av röken från olika metoder för termisk sprutning som redovisas i denna rapport, bör kunna användas för att göra bedömningar av resultat från analys av konventionella prov tagna med personburen utrustning. Vi ska här diskutera möjligheterna att utifrån resultaten från denna rapport bedöma partikulära luftföroreningar från termisk sprutning som har samlats in med totalfilter varefter rökens vikt har bestämts.

Eftersom elementsammansättningen i stort sett är konstant för olika partikelstorleksfraktioner av röken från de undersökta metoderna, bör man för en viss mängd insamlad aerosol kunna beräkna metallinnehållet med relativt stor noggrannhet (10-20%). De mekanismer som kan påverka partikelstorleksfördelningen hos aerosolen när den transporteras från källa till insamlare kan således endast påverka aerosolens metallsammansättning i ringa grad. Metallanalyser av svetsrök (ref 8) har visat att vissa metaller kan anrikas kraftigt i röken relativt tillsatsmaterialet vid svetsning. Någon sådan anrikning har vi inte kunnat konstatera för någon av de undersökta metoderna för termisk sprutning, utan det relativa metallinnehållet verkar väl följa tillsatsmaterialets metallsammansättning. Att metallerna förekommer i form av kemiska föreningar i röken innebär givetvis att halterna uttryckta som ren metall blir lägre än i tillsatsmaterialet där de förekommer i metallisk form. Resultaten i denna rapport kan alltså användas för att uppskatta metallinnehållet i aerosolprover från metoder som här har karakteriserats. Fortsatta karakteriseringar av aerosoler från andra metoder, kan ge underlag för förenklade övervakningsrutiner för fler metoder.

Om man efter karakteriseringar av rök från ett stort antal metoder, kan finna ett generellt samband mellan metallinnehållet i tillsatsmaterialet och röken vid termisk sprutning skulle kunskaper om tillsatsmaterial och insamlad röks totalvikt vara tillräckliga för att uppskatta metallkoncentrationerna i luften. Vi ska illustrera detta med ett exempel där vi antar ett mycket enkelt samband mellan halterna i tillsatsmaterial och rök och sedan jämför de erhållna uppskattningarna för de metoder som har karakteriserats i detta projekt med motsvarande analysresultat. Antag att vi har följande samband, $c = 0.5c_0$, där c_0 är halten av en viss metall i tillsatsmaterialet och c är halten av samma metall i röken (faktorn 0.5 ska ta hänsyn till att ca 50% av rökens massa utgörs av andra beståndsdelar än metaller från tillsatsmaterialen, t.ex syre från luften). För att vi ska få en uppfattning om hur stora fel en sådan grov uppskattning medför, har vi i tabell 5 angett kvoten mellan de på detta sätt uppskattade halterna i röken och motsvarande analysresultat från de undersökta metoderna.

Tabell 5 visar att vi hade överskattad metallkoncentrationerna med 15% i genomsnitt om vi hade använt det antagna sambandet. Den största feluppskattningen skulle ha gjorts för järn i röken från flamsprutning med METCOLOY 33 (70% överskattning). För de undersökta metoderna ger det antagna sambandet tillräckligt bra uppskattningar för yrkeshygieniska bedömningar. Om det finns ett generellt samband av det slag vi har givit exempel på ovan, skulle det avsevärt underlätta mätningarna på arbetsplatser där man arbetar med termisk sprutning. Vi vill dock åter påpeka att det behövs ytterligare omfattande karakteriseringar av aerosoler från termisk sprutning för att så enkla och generella uppskattningar ska kunna tillämpas rutinmässigt.

		krom	järn	nickel
1 a	Flamsprutning METCOLOY 2	1.2	1.1	-
1 b	Flamsprutning METCOLOY 2	0.89	0.97	-
2	Flamsprutning METCO 44	0.85	1.4	1.1
3	Flamsprutning METCOLOY 33	1.1	1.7	1.3
4	Ljusbågssprutning METCOLOY 2	0.89	1.04	-
5	Plasmasprutning METCO 44	0.98	1.3	1.3

Tabell 5. Kvoten mellan 0.5·(halt i tillsatsmaterialet) och analysresultaten för halt i röken av metallerna från de undersökta metoderna.

Andelen lättlösligt sexvärt krom i partiklarna från de metoder som har karakteriserats är beroende av partikelstorlek. Lättlösligt sexvärt krom finns huvudsakligen i de små partiklarna. Ett antal olika mekanismer kan spela in så att man får en ändring av partikelstorleksfördelningen från det att aerosolen bildas tills den deponeras på filtret. De provtagningar som gjordes på olika ställen i sprututrymmet och olika platser ute i arbetslokalen visar att partikelstorleksfördelningen inte ändrades nämnvärt under transporten bort från källan. Generellt kan sägas att de bildade aerosolerna bestod av en fraktion med små partiklar (< 0.5 μm) och en med större partiklar (> 2 μm). Fraktionen med små partiklar utgjorde mellan 35 och 90% av aerosolens vikt.

Om vi antar att ändringen i partikelstorleksfördelning kan försummas då aerosolen transporteras från källa till insamlare, är insamlingseffektiviteten för olika partikelstorlekar avgörande för avvikelser i partikelstorleksfördelning hos den rök som deponeras på filtret. Denna insamlingseffektivitet beror för personburen utrustning, förutom på filtrets egenskaper, på luftströmningsförhållanden kring den exponerade personen, hur insamlaren är fäst vid personen och hastigheten hos den luft som suges genom filtret. Under ideala förhållanden vore partiklarnas sedimentation, dvs partiklarnas fall under inverkan av gravitationen relativt lufthastigheten mot filtret den enda faktor som begränsar insamlingseffektiviteten. Detta innebär att partiklar över en viss storlek ej kan insamlas.

Vid provtagning med personburen utrustning är det vanligt att man använder filter med 37 mm diameter och ett luftflöde genom filtret på ca 2 l/min. Detta innebär en övre gräns för de insamlade partiklarnas aerodynamiska diameter vid

ca 40 μm . För denna partikelstorlek är sedimentationshastigheten lika med lufthastigheten vid provinsamlarens intag. En på detta sätt insamlad aerosol bör alltså väl överensstämma med det som anges som totalfraktion i denna rapport (<45 μm).

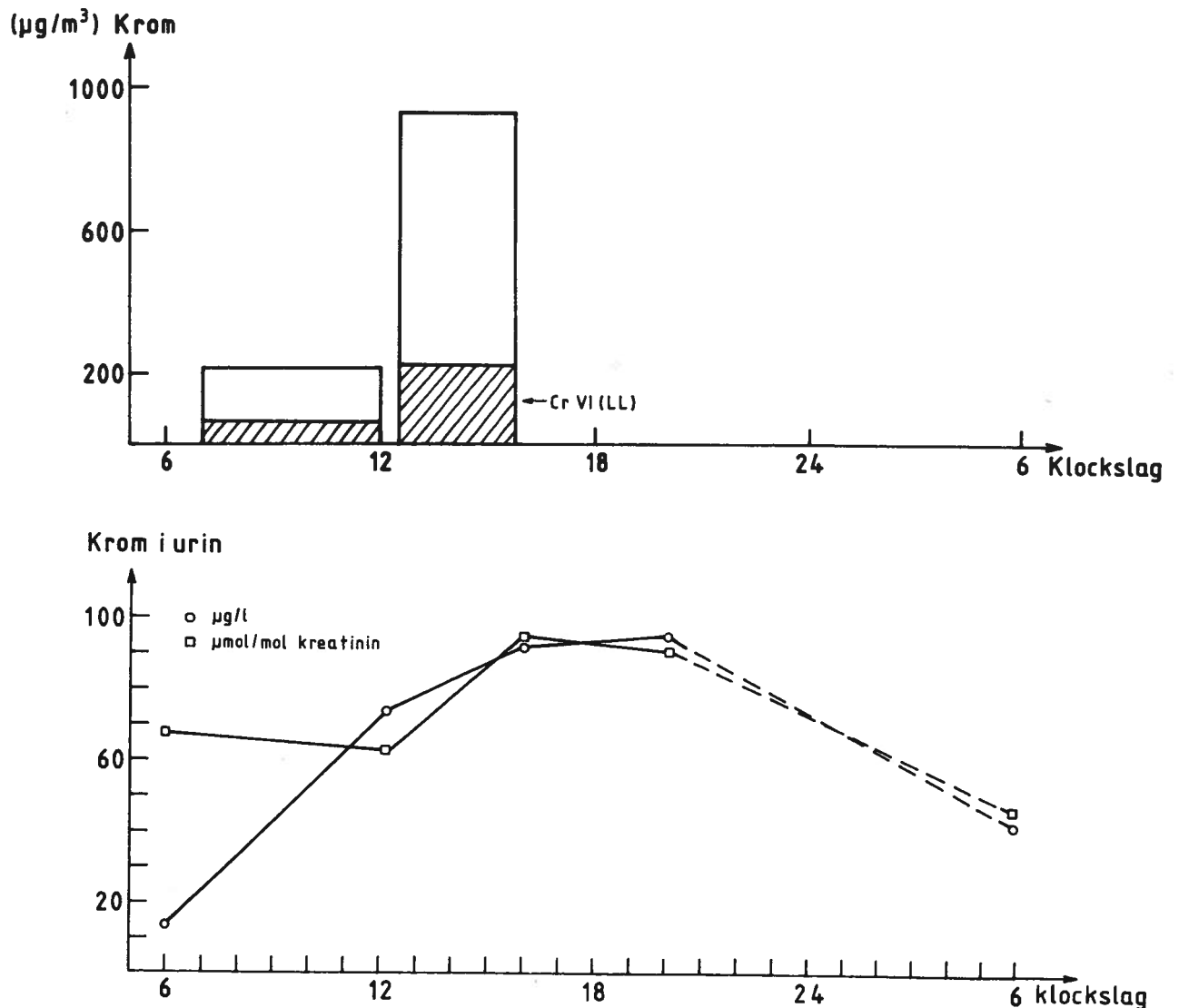
Vid ett minskat luftflöde beroende på igensättning av filtret eller minskat effektuttag från pumpens ackumulatorer minskar den övre gränsen för möjliga partikelstorlekar på filtret. Vid 1 l/min är denna övre gräns ca 25 μm vilket medför att en mindre del av aerosolen samlas in samtidigt som andelen respirabel fraktion i den insamlade röken ökar.

Speciella luftströmningsförhållanden kring filterinsamlaren (turbulens) kan dock inverka så att partiklar betydligt större än de ovan angivna övre gränserna kan hamna på filtret. Stor försiktighet måste således iakttas om man från denna rapportts resultat vill dra slutsatser om insamlade partiklars storleksfördelning.

3. UTSÖNDRING AV KROM I URIN VID TERMISK SPRUTNING - EN LITEN FÖRSTUDIE

Inledning

Vid exponering för kromföreningar avspeglas snabbt den lösliga fraktionen i en ökad utsöndring av krom i urinen (ref.9,10,11 och 12). Denna ökning kan registreras redan under pågående arbetsdag och når maximum strax efter arbetsskiftets slut. Figur 3 visar resultat från exponeringsmätningar och urinanalyser för en svetsare som har följts under en arbetsdag. Vid svetsning med belagda elektroder i rostfritt material har merparten av det i neutral eller svagt sur miljö lösliga kromet påvisats bestå av sexvärt krom.



Figur 3

Krom i luft respektive i urin vid svetsning i rostfritt material med belagd elektrod (ref 12).

Gylseth m.fl. (ref 9) och Tola m.fl. (ref 10) har föreslagit att krom i urin skall användas som ett biologiskt mått på kromtrioxid i luft och att 100 µg CrO₃/m³ luft bör motsvaras av ca 30 µg Cr/g kreatinin (ca 60 µmol Cr/mol kreatinin) i urinen omedelbart efter ett arbetsskift. Mutti m.fl. (ref 11) har emellertid efter undersökningar dragit den slutsatsen att relationen mellan kromtrioxid i luft och utsöndringen av krom i urin påverkas av den i kroppen ackumulerade dosen ("body burden") på så sätt att utsöndringen i urinen efter en viss absorberad dos ökar med ökad "body burden". Normalvärdet för krom i urin för en icke exponerad population understiger 1 µg/g kreatinin (ca 2 µmol Cr/mol kreatinin) (ref 13). Bakgrundsutsöndringen ökar med ökad "body burden" varför krom i urin efter en exponerad period kan vara ett index på ackumulerad dos. I vilken mån exempelvis mer svårslutligt trevårt krom kan påverka bakgrundsutsöndringen är oklart.

Relationen mellan exponering för krom och utsöndringen av krom i urin kan uppenbarligen vara beroende av flera faktorer:

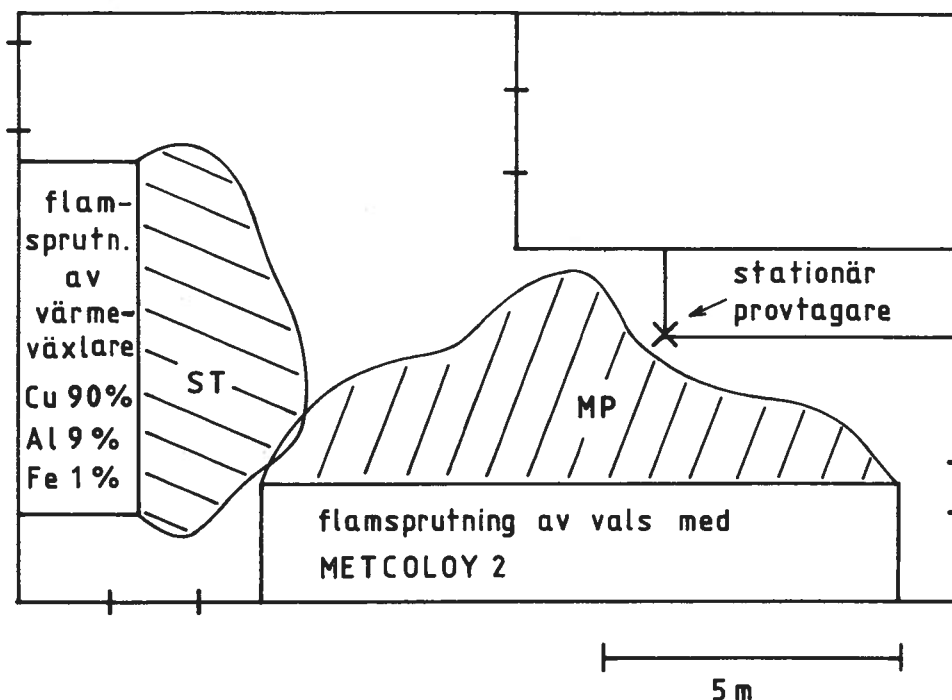
1. Kromföreningens fysikaliska och kemiska tillstånd vilka påverkas av utgångsmaterial och processtyp.
2. Exponeringsdos.
3. Individens förmåga att utsöndra upptaget krom.
4. I kroppen ackumulerad mängd krom

En i projektgruppen (Hans Welinder) medverkar i ett av Arbetarskyddsfonden finansierat projekt "Långtidsbestämning av krom i urin i samband med svetsning i rostfritt material", som syftar till att undersöka några av dessa faktorer. För att krom i urin ska kunna användas som biologiskt index på kromexponering bör erfarenhet således samlas från olika typer av exponeringar och arbetsprocesser. Några provtagningar från arbete med termisk sprutning redovisas i denna rapport.

Metodbeskrivning

Exponeringsmätningar gjordes och urinprov samlades för två personer (ST,MP), som under två dagar i följd (kl 06-14) flamsprutade ett gods med METCOLOY 2 (enligt metod lb, tabell 1)

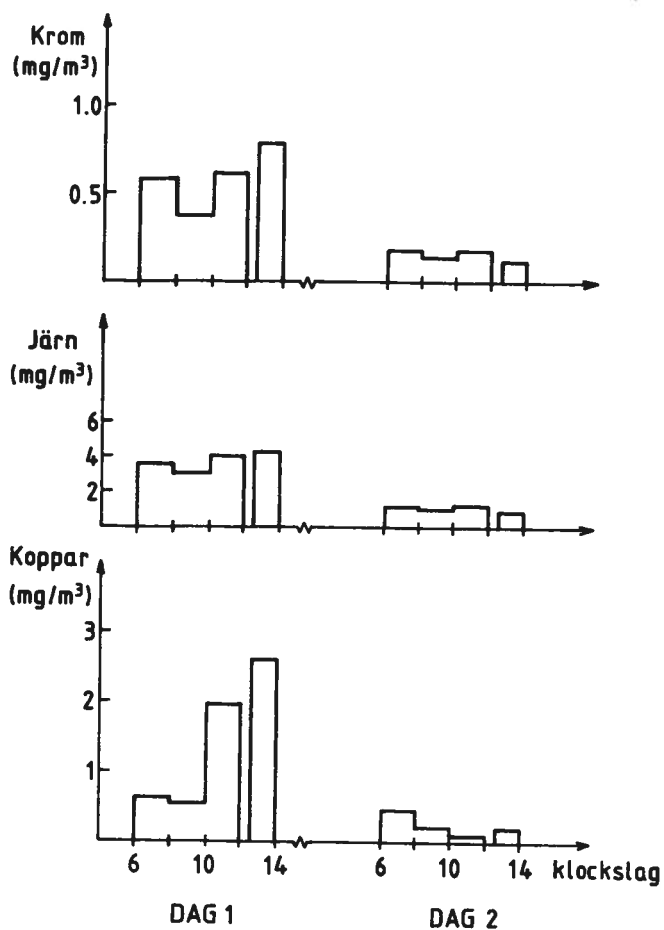
Figur 4 är en skiss över sprutverkstaden som visar läget för de aktiviteter som pågick. I figuren är också de områden angivna där respektive operatör befann sig under arbetspassen. Båda två hade en exponering som föregick undersökningstillfället.



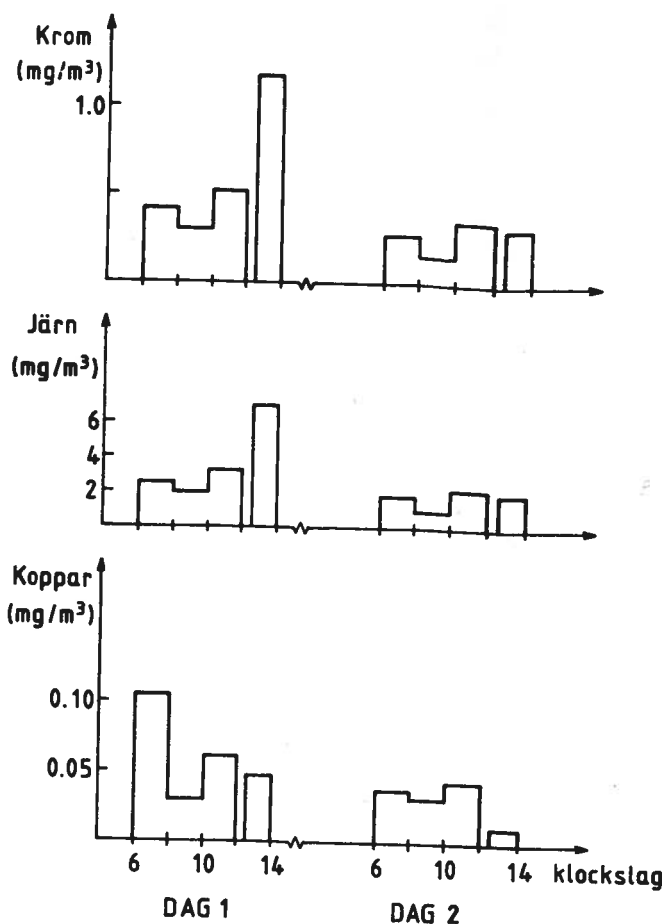
Figur 4

Skiss av sprutverkstaden. De streckade områdena anger var respektive operatör vanligen befann sig under sprutningen.

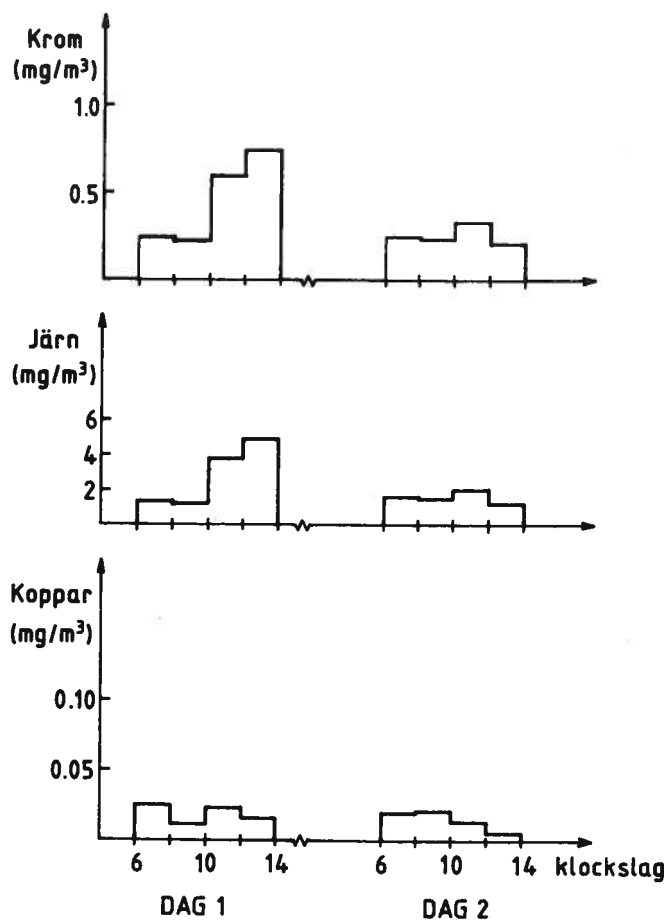
Exponeringen mättes med hjälp av membranfilter (Millipore MF med $0.8 \mu\text{m}$ pordiameter) i nyckelbensregionen kopplade till batteridrivna pumpar. Halterna för de metaller som var huvudbeståndsdelar i röken (järn, krom och koppar) redovisas i figur 5a och b. Resultaten från en fast provtagare placerad enligt figur 2 redovisas i figur 5c.



a)



b)



c)

Figur 5

Halterna av krom, järn och koppär i luften för ST (a), MP (b) och den stationära provtagaren (c) under olika tidsintervall.

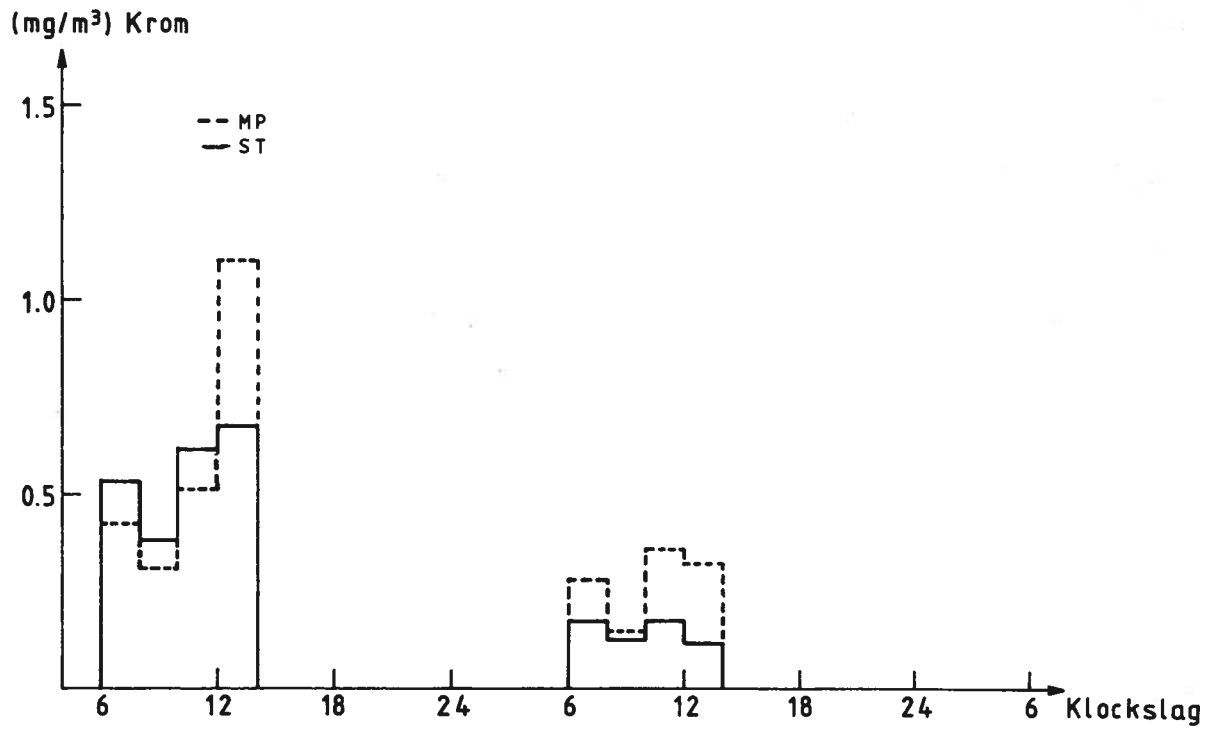
Järn- och kromhalterna står för samtliga tre provtagare i samma förhållande till varandra som karakteriseringen av flamsprutning med METCOLOY 2 har givit. Sannolikt genereras en aerosol från sprutningen av valsen som sprids relativt homogent i lokalen eftersom koncentrationerna av järn och krom inte skiljer sig markant mellan provtagarna för de flesta tidsintervallen. För ST har mycket höga kopparvärden noterats, vilka han sannolikt har utsatts för lokalt i sitt arbete med hanteringen av sprutningen av det kopparhaltiga tillsatsmaterialet, eftersom motsvarande höga kopparvärden inte har konstaterats med de andra provtagarna. Urinprov samlades i syradiskade plastflaskor.

Analysutförande

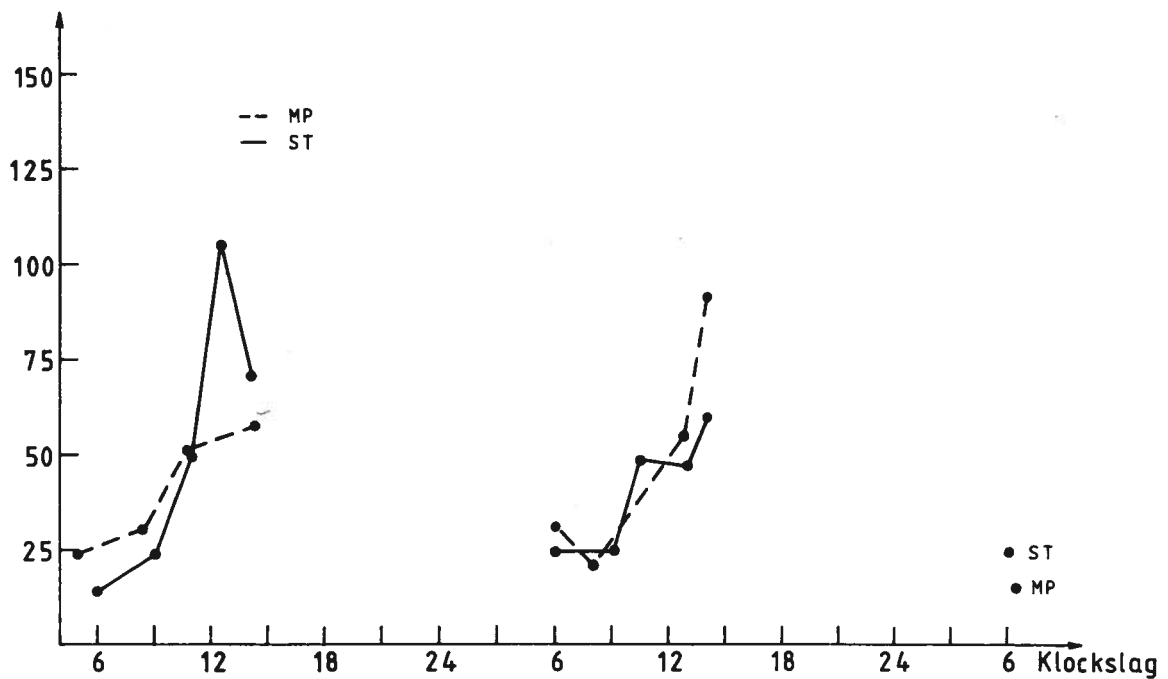
10 ml urinprov försattes med 100 µl koncentrerad HNO₃. Analys med avseende på krom utfördes med flamlös atomabsorptionsspektrofotometri (Perkin-Elmer 305B, HGA 74) med bakgrundskorrektion under rekommenderade standardförhållanden. 20 µl prov injicerades med Auto Sampling System AS-1. Detektionsgräns för analysen är ca 1 µg krom/l urin. Varje prov analyserades ur minst två olika autokoppar. Erhållna analysresultat relaterades till urinens halt av kreatinin. Analys av kreatinin utfördes enligt Jaffe's reaktion vid Kliniskt kemiska centrallaboratoriet vid Lasarettet i Lund.

Resultat

Resultaten av provtagningarna redovisas i figur 6. De antyder samma utsöndringsförlopp som efter svetsarbete (se figur 3).



Krom i urin
 $\mu\text{mol/mol}$ kreatinin



Figur 6

Resultat av luft- och urinalyser för två personer (ST och MP) under två dagar.

Vid den aktuella sprutoperationen är dock den lösliga fraktionen av respirabelt sexvärt krom endast 2% av total kromhalt varför urinvärderna sämre återspeglar total kromhalt i luft. I figur 7 a och b återges under arbetsskiftet utsöndrad mängd krom i urinen vid olika tidpunkter samt under dagen ökad exponeringsdos av lösligt sexvärt krom beräknat med en ventilation hos operatörerna av 1.2 m³/timme. Förhållandet mellan exponeringsdos och utsöndrad mängd krom varierar mellan 7:1 och 3:1. Utsöndringen följer exponeringen ganska väl.

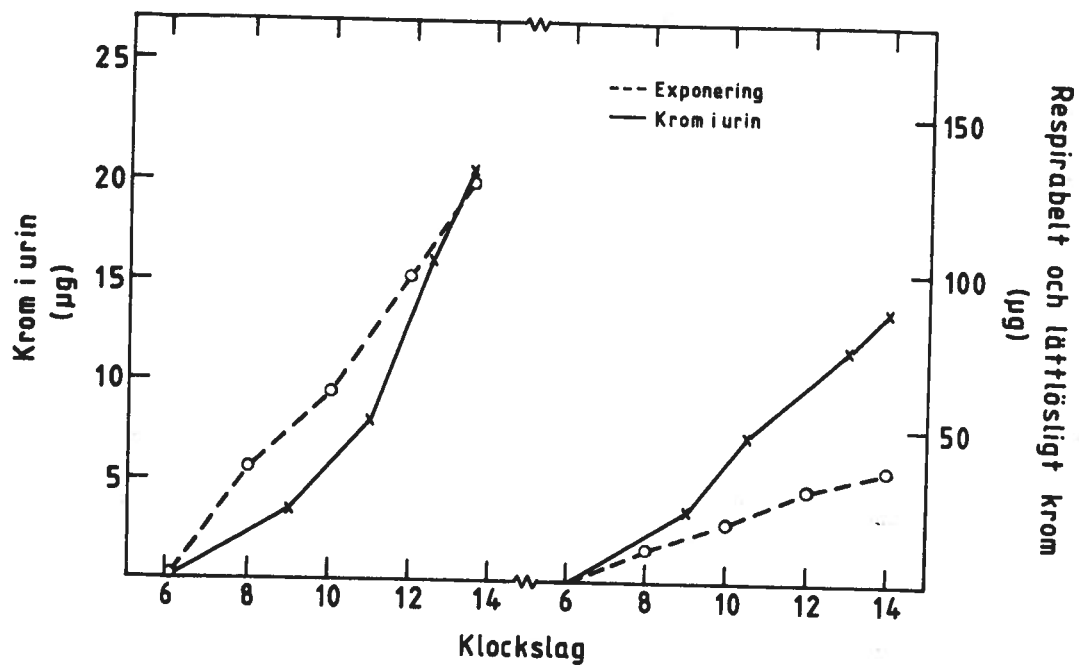
Utsöndringen borde ha följts ytterligare några timmar efter arbetet. Vidare bör den icke-respirabla fraktionens inverkan diskuteras och eventuellt tas med i utsöndringsmodellen.

I tabell 6 återges urinhaltarna vid arbetsskiftets slut samt medexponeringen under dagen för mängden totalkrom respektive lösligt respirabelt krom.

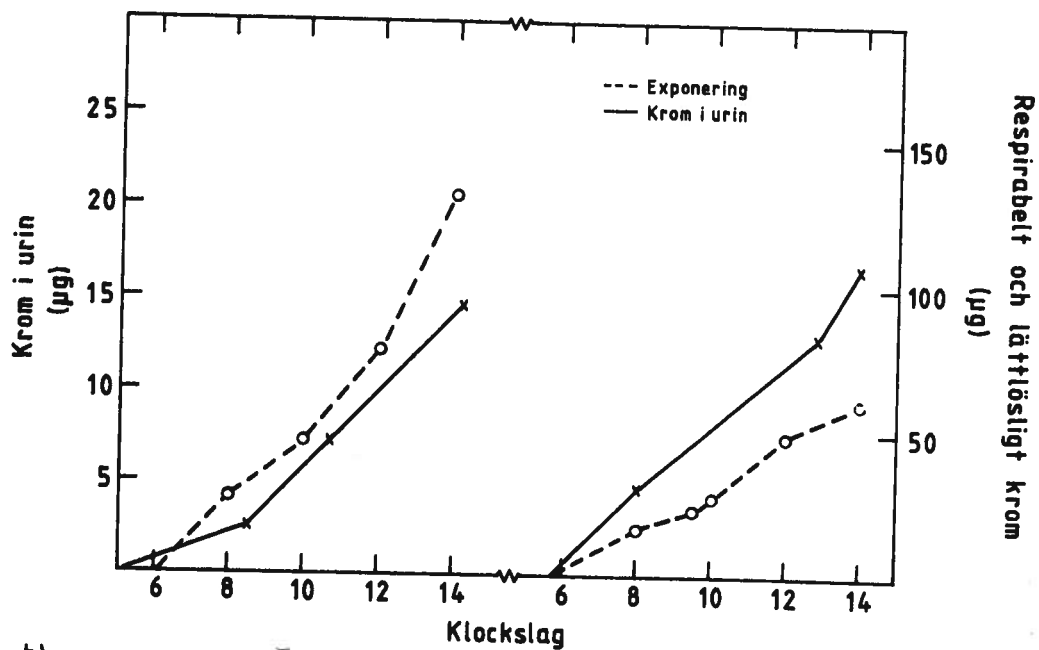
Operatör	Dag	Cr i urin kl. 14.00 ($\mu\text{mol Cr/mol}$ kreatinin)	Cr ¹⁾ i urin kl. 14.00 ($\mu\text{mol Cr/mol}$ kreatinin)	medelhalt Cr i luften ($\mu\text{g/m}^3$)	medelhalt lösl. Cr(VI) i luften ($\mu\text{g/m}^3$)
ST	1	71	57	555	13
ST	2	60	35	155	4
MP	1	64	40	577	14
MP	2	91	59	268	6

1) morgonkoncentrationen från dragen halten kl. 14.00.

Tabell 6. Kromhalten i luft och urin för sprutoperatörerna under de två arbetsdagarna.



a)



b)

Figur 7

Akkumulerad exponering och ackumulerad utsöndring i urin för personerna ST (a) och MP (b) under två dagar.

Diskussion

Resultaten antyder ett samband mellan exponering för lösligt sexvärt krom och tillskottet av krom i urin på grund av exponeringen. Det begränsade underlaget till denna undersökning medger inte några generella slutsatser om hur kromkoncentrationen i urin kan relateras till yrkeshygieniskt gränsvärde för krom i luft och om användbarheten av urinalyser för övervakning av kromexponering vid termisk sprutning. Ytterligare undersökningar med denna förstudie som grund bör göras.

4. REFERENSER

- 1 IVF-resultat 77604 (MEKAN), Termisk sprutning - metodjämförelse.
- 2 a. Chromium. National Academy of Science. Washington DC 1974.
b. Nickel. National Academy of Science. Washington DC. 1975.
- 3 National Institute of Occupational Safety and Health (1975), Criteria Document for Chromium VI. US Department of Health, Education and Welfare, Publication No 76-129.
- 4 Orenstein, A.J. (Ed.) (1960) Proc. of Pneumoconiosis Conf., Johannesburg, 1959, Churchill, London.
- 5 Johansson G och Malmqvist K samt Bohgard M, Carlsson L-E och Akselsson R, PIXE-metoden för analys av arbetsmiljöaerosoler, slutrapport för del 1 av ASF-projekt Dnr 74/109 - Luftföroreningar vid svetsning, Rapport LUTFD2/TFKF-3022/1-37(1980), Lunds Universitet.
- 6 Abell MT and Carlberg JR, Am. Ind. Hyg. Ass. J. 35(1974)229-233.
- 7 Bohgard M, Jangida BL and Akselsson KR, An Analytical Procedure for Determining Chromium in Samples of Airborne Dust, Ann. Occup. Hyg., 22, 241-51 (1979).
- 8 Johansson G och Malmqvist K, slutrapport för del 2 av ASF-projektet Dnr 74/109 - Luftföroreningar vid svetsning, Rapport LUTFD2/TFKF-3025/(1980), Lunds Universitet.
- 9 Gylseth B, Gundersen N and Langård, Evaluation of Chromium Exposure Based on a Simplified Method for Urinary Chromium Determination, Scand. J. Work Envir. Health, 3(1972)28-31.
- 10 Tola S, Kilpiö J, Virtamo M and Haspa K, Urinary Chromium as an Indicator of the Exposure of Welders to Chromium, Scand. J. Work Envir. Health, 3 (1972)192-202
- 11 Mutti A, Cavatorta A, Pedroni C, Borghi A, Giaroli C and Franchini I, The Role of Chromium Accumulation in the Relationship Between Airborne and Urinary Chromium in Welders, Int. Arch. Occup. Environ. Health 43 (1979) 123-133
- 12 Hans Welinder (arbetsplatsrapport)
- 13 Nils Gundersen, Personligt meddelande