

1973

TUNGMETALLER I INDUSTRIEN

Eksponerte grupper

Sjefskjemiker Karl Wulfert

=====oO=====

TUNGMETALLER I INDUSTRIEN

Eksponeerte grupper.

Metaller med en spesifikk vekt = 5 eller mere betegnes i det følgende som tungmetaller, mens metaller med sp.v. mindre enn 5 kalles for lettmetaller. Dette er en ad hoc definisjon, og kan ikke sies å være internasjonalt vedtatt. Gjennomsyn av litteraturen viser at det også finnes definisjoner hvor grensen mellom "lett" og "tungt" var satt til sp.v. = 3,5, til 4 og endog til 6. Flere definisjoner taler om metaller med sp.v. < 5 resp. ≥ 5 uten å ta stilling hvad det skulle skje med et metall med sp.v. = 5,00 (hvilket synes å være tilfelle med Radium (Ra)). Hollemann-Wiberg ("Lehrbuch der anorg. Chemie - 1971) fastslår "Metaller med sp.v. under 5 er "lett-metaller", alle øvrige er å anse som tungmetaller. I det "Periodiske System" som følger vedlagt, er lettmetallene merket med lyserødt, mens tungmetallene er fremhevet ved hjelp av en svart avgrensningsslinje.

I henhold til den her nyttede definisjonen finnes 15 lettmetaller og 68 tungmetaller. Det letteste metall er Lithium (sp.v. = 0,53), det tyngste er Osmium (sp.v. = 22,5). Til tungmetallene regnes også arsen, tellur, germanium, antimon, elementer som kan forekomme i en metallisk og en ikke-metallisk form. Selen hvis metalliske egenskaper er lite utpregede, regnes ikke som metall. (Det er altså heller ikke en lettmetall, sp.v. 4,81).

Av disse 68 tungmetaller hører 15 til de såkalte "aktividene" som alle er radioaktive. Av disse har uran (U) og torium (Th) uten tvil betydelig teknisk interesse, mens resten (transuranene) utelukkende hører hjemme i atomforskningsinstituttene, uranmiler m.m. Disse stoffers radioaktivitet forutsetter ellers en nøyaktig og løpende personalovervåking ved Statens institutt for strålehygiene, Montebello, Oslo.

"Lantansrekken" (Lantanidene) - (uttrykket "Lantanider" -

stoffer i lantanrekken - skriver seg fra prof. O.V.Goldschmidt, Det Kgl. Fredriks Universitet, Oslo), likeledes med 15 metaller, omfatter et flertall av teknisk viktige elementer. Cerium (Ce) brukes blant annet i gassglødelamper, som "flintestein" i fyrstøy m.m. Enkelte av lantanidene har funnet anvendelse til produksjon av spesielle fargede glasstyper og keramikk. Lantanidene resp. deres forbindelser fremstilles av "Monazitsand" som finnes i store mengder og er lett tilgjengelig, og de "sjeldne jordarter"/som er lantanidenes gamle navn/ er hverken sjeldne eller vanskelig å få tak i. Det finnes antagelig idag neppe norske arbeidere som blir eksponert for disse forbindelser, men dette forhold kan, avhengig av nye industribehov og/eller erfaringer som etter hvert frigis fra romforskningsprosjektene, forandres så å si "over natt". Som et kuriosum kan nevnes at det i midten av tretti-årene ble markedsført et middel mot sjøsyke som inneholdt en eller flere forbindelser fra lantanrekken. Det kunne være interessant å vite om man toksikologisk er tilstrekkelig informert vedr. lantanidenes egenskaper til å kunne møte problemene i morgen - om nødvendig. Det ville ikke være første gang at moderne prosessteknikk konfronterer lite forberedt yrkeshygienikere med alvorlige "faits accomplis".

I tabell 1 er det gitt en symbol-alfabetisk oversikt over de resterende 38 tungmetaller. Det er selvsagt utelukket å presentere de forskjellige eksposisjonsgivende arbeidsprosesser og tilhørende risiko i samband med hver av de aktuelle 38 metaller og deres forbindelser innenfor rammen av en forelesning på 45 min. Man blir nødt å velge ut enkelte metaller som modeller for derved å demonstrere et flertall av de hovedmomenter man vil møte i arbeidslivet innenfor produksjon og bruk av tungmetaller og deres forbindelser. Fremgangsmåten kan kritiseres - resultatet av en slik rammelesning vil alltid være en torso.

For å bote på dette forhold vil man i dette stensilet som følger med forelesningen, finne en kort gjennomgang vedr. de fleste av disse 38 metallers egenskaper og anvendelse. Det er nettopp den utstrakte anvendelse av en rekke tungmetallforbindelser på mange forskjellige arbeidsplasser som medfører store problemer. Det burde være forholdsvis enkelt for alle som er ansatt for eksempel ved en galvanisk bedrift som driver

med kadmium å orientere seg med henblikk på kadmium - men kadmium og-forbindelser nyttes på mange forskjellige arbeidsplasser uten at man automatisk vil tenke på akkurat denne eksposisjonsmulighet -.

"Eksponeringen" og eksposisjonsmulighetene vil innenfor rammen av selve prosessteknikken i stor utstrekning være avhengig av angjeldende kjemikalienes aggregatstilstand (fast-flytende-gass). Ut fra denne kjennsgjerning vil man kunne sette opp en kort oversikt som prinsipielt kan nyttes til vurdering av "eksponerte grupper" påvirkningsmulighet under arbeidet.

1) Faste stoffer vil ved knusing, finmaling (og under transport) gå over i støv. Avhengig av partikkelstørrelsen vil dette støv kunne innåndes, eventuelt endog komme ned i lungene. Støvet vil komme på huden (som alltid er fuktig) og avhengig av sine kjemiske kvaliteter fremkalle en rekke symptomer. Støvet vil gjennom hudkontakt kunne overføres til mat, drikke, tobakk. Aspirert støv vil kunne svelges.

2) Flytende stoffer / f.eks. oppløsninger av tungmetallsalter / vil kunne føre til hudkontakt, direkte eller gjennom tilsølt arbeidstøy. Avhengig av løsemidlet må man også regne med reaksjoner derifra. (Surt, alkalisk, etsende). Det minnes her spesielt om kontaminasjonsfaren ved galvaniske bad og ved visse flotasjonsprosesser. Ved organiske løsemidler som blant annet nu nyttes ved tungmetall-utvinning gjennom chelaterende ekstraksjon må også disse stoffers egenskaper vurderes spesielt. (Hudreaksjon, flyktighet, rus-virkning).

Bortsett fra kvikksølv er samtlige metaller fast ved normaltemperaturer. Kvikksølv er det eneste metall som allerede ved normal temperatur avgir "kvikksølv-gass", i yrkeshygienisk utilatelige konsentrasjoner. OBS! Kvikksølvet foreligger da som "gass" - ikke som mikroskopiske kvikksølvdråper. Ved opphetning øker forgassingene, ved avkjølingen vil en del kvikksølv kondenseres til mikroskopisk-fine dråper, som senere løper sammen til synlig kvikksølvkuler.

Sterkt oppvarmede metaller vil kunne ha et betydelig damptrykk allerede nedenfor smeltepunktet. Det må derfor regnes med en viss "forgassing", ofte etterfulgt av oksydasjon og oksydannelser som resulterer i kontaminasjon av arbeidsplass-luften. Fenomenet er velkjent fra en del såkalt "varm-trekk" - d.v.s. utvalsing av glødende metall til plater, stenger, profiler m.m.

Flytende metaller vil i likhet med andre "smelter" (saltsmelter m.m.) alltid representere en enorm forbrenningsrisiko.

Metallsprøyting (pistol-sprøyting av smeltet metall) ansees for en spesiell farlig arbeidsprosess på grunn av metall-aerosolutviklingen.

3) Røyk-damp-gass.

Ved meget kraftig oppvarming, f.eks. ved gass-sveising, flamme-skjæring, "brenning" - ved temperaturer som ligger over smeltepunktet for angjeldende metall, og i dekomponeringsområde for tungmetallsaltene - må man regne med en betydelig "fordampning" av metaller som oftest ledsaget av oksydasjon av metalledampene. De dannede metalloksyder manifesterer seg som "metallrøyk" (eksempel: bly-røyk, jern-røyk, kadmium-røyk). Saltene vil ved dekomponeringen også kunne danne metalloksyder. Et prinsipielt unntak er kvikksølv som alltid bare forekommer som "metall-gass" i luften under disse forhold og ikke som oksyd. Heller ikke edelmetallene sølv, gull, platina m.m. kan regnes å foreligge som oksydrøyk.

4) Som "aerosol" betegnes en fordeling av faste stoffer og/eller væsker med ytterst liten partikkelstørrelse i luft-(eller "gassmiljø"). Slike "aerosoler" utvikles hyppig ved en lang rekke arbeidsprosesser (f.eks. pistol-sprøyting av malinger m.m.) og representerer betydelige risikomomenter ved innånding og hudkontaminering. (Kontakt med "tåken").

Aerosoler vil man kunne møte ved galvaniske bad hvor det på grunn av gassutvikling vil rives bad-væsken opp i luften som fin "tåke". Denne kan være sur eller alkalisk, og vil inneholde de i badet nyttede salter, som oftest tungmetallsalter.

Omtalen av de fra pkt. 1-4 beskrevne forhold er tenkt som

presentasjon av de viktigste eksposisjonsomgivende arbeidsprosesser. Derved er samtidig de "eksponerte grupper" definert. Disse vil alltid være å finne på arbeidsplasser hvor det finnes de fra 1 - 4 beskrevne forhold uten at det samtidig er installert de nødvendige sikringstiltak, vel å merke på en slik måte at beskyttelsen er 100% effektiv. Omtalen skal suppleres med et overblikk over en rekke tungmetaller-og-forbindelser som idag er mere eller mindre aktuelle i industri og håndverk (se også tabell 2). Det vil bli gitt en kort omtale av de aktuelle tungmetallenes kjemiske egenskaper og deres anvendelse. Det samme gjelder for tungmetallsaltene resp. forbindelser. Ved eksposisjon til tungmetallforbindelsene må man ved siden av selve kationen (metall-ion) også ta hensyn til det ledsagende anion (eksempel: cyanid, sulfid, nitrat m.m.). Oksyd kan være svak basisk til nøytral eller endog sterk sur (eksempel: arsen-syre, kromsyre, osmium-tetra-oksyd).

Nyttede forkortelser: Sm.p. = smeltepunkt. Kp = kokepunkt.

Vær oppmerksom på at det ved sveising, brenning, flammeskjæring o.l. på metaller i de aller fleste tilfelle vil utvikles "metallrøyk" som kan innåndes. Hos legeringer må det regnes med at denne "røyk" vil kunne inneholde samtlige legeringskomponenter. Det samme gjelder for metaller som er dekket med et lag av malinger som inneholder metaller i sine pigmenter, eller med plast tilsatt mineralfarger (f.eks. kadmium-farger). Metaller som er forsynt med et dekklag av annet metall (f.eks. sink, kadmium, bly m.m.) vil likeledes gi en "blandingsrøyk". Slik røyk består i de fleste tilfelle av metalloksyder. Kvikksølv vil foreligge som "gass" resp. som ytterst fine, kondenserte kvikksølvpartikler i atmosfæren.

TABELL 1Tungmetaller

Definisjon: Metaller hvis spesifikke vekt er 5 eller større (>5)

Symbol-alfabetisk liste.

Symbol	Navn	Sp.v.
Ag	Sølv	10,5
As	Arsen (metallisk modifik.)	5,7
Au	Gull	19,21
Bi	Vismut	9,80
Cd	Kadmium	8,60
Ce	Cer (Lantanoid-rekken)	6,7-6,9
Co	Kobolt	8,90
Cr	Krom	7,20
Cu	Kopper	8,92
Fe	Jern	7,86
Ga	Gallium	5,90
Ge	Germanium	5,35
Hf	Hafnium	13,31
Hg	Kvikksølv	13,546
In	Indium	7,36
Ir	Iridium	22,42
La	Lanthan (se:Lanthanoidene ^{xx})	6,14
Mn	Mangan	7,30
Mo	Molybden	10,20
Nb	Niob	8,55
Ni	Nikkel	8,90
Os	Osmium	22,48
Pb	Bly	11,30
Pd	Palladium	11,90
Po	Polonium	9,4
Pt	Platina	21,45
Ra	Radium	5,00 (?)
Re	Rhenium	20,53
Rh	Rhodium	12,4
Ru	Ruthenium	12,30
Sb	Antimon	6,68
Sn	Tinn	5,75-7,28

Symbol	Navn	Sp.v.
Ta	Tantal	16,6
Tc	Technetium - inntil 1949 "Masurium"	11,49
Te	Tellur	6,25
Th	Thorium (Actinoider ^x)	11,70
Tl	Tallium	11,85
Tm	Thulium (Lanthanoidene ^{xx})	9,33
U	Uran (Actinoider ^x)	18,70
V	Vanadium	5,60
W	Wolfram	19,10
Zn	Sink	7,14
Zr	Zirkon	9,00

Dette gir 38 tungmetaller, uten elementene som hører til

a) Lantanoid-gruppen (15) og b) Actinoidgruppen (15)
i alt: 68 tungmetaller.

x) Gruppebetegnelse "Actinoider" eller "Actinoidgrupper" går tilbake til amerikaneren Seaborg (1946). Samtlige elementer er radioaktive.

xx) Elementene i "Lantanoidgruppen"/Lantanidene ble tidligere kalt "Sjeldne jordarter". Navnet er av flere grunner misvisende. Det foreligger her metaller (elementene) og ikke "jordarter" (metalloksyder) og de kan ikke sies å være "sjeldne" metaller. Deres prosentats i den faste jordskorppe anslåes til 0,01 % - 0,02 %. Yttrium og Cer forekommer i større mengder enn f.eks. bly, kvikksølv, sølv, antimon, platina m.fl.

TABELL 2Tungmetaller.

Definisjon: Metaller hvis spesifikke vekt er 5 eller større (>5)
 Alfabetisk ordnet etter trivialnavn.

Navn	Symbol	Sp.v.
Antimon	Sb	6,68
Arsen	As	10,5
Bly	Pb	11,30
Cer	Ce (Lantanid-rekken)	6,7-6,9
Gallium	Ga	5,90
Germanium	Ge	5,35
Gull	Au	19,21
Hafnium	Hf	13,31
Indium	In	7,36
Iridium	Ir	22,42
Jern	Fe	7,86
Kadmium	Cd	8,60
Kobolt	Co	8,90
Kopper	Cu	8,92
Krom	Cr	7,20
Kvikksølv	Hg	13,546
Lanthan	La (Lantanid-rekken)	6,14
Mangan	Mn	7,30
Molybden	Mo	10,20
Masurium	se: Technetium	
Nikkel	Ni	8,90
Niob	Nb	8,55
Osmium	Os	22,48
Palladium	Pd	11,90
Polonium	Po	9,4
Platina	Pt	21,45
Radium	Ra	5,00 (?)
Rhenium	Re	20,53
Rhodium	Rh	12,45
Rhuthenium	Ru	12,30
Sink	Zn	7,14
Sølv	Ag	10,5

Navn	Symbol	Sp.v.
Tallium	Tl	11,85
Tantal	Ta	16,6
Technetium (Masurium)	Tc	11,49
Tellur	Te	6,25
Thorium (Tor)	Th (Actinoid-rekken)	11,70
Thulium	Tm (Lantanid-rekken)	9,30
Tinn	Sn	5,75-7,28
Uran	U (Actinoid-rekken)	18,70
Vanadium	V	5,60
Vismut	Bi	9,80
Wolfram	W	19,10
Zirkon	Zr	9,00

Lantanidene

Lanthan (La)^{x)} - Cer(Ce) - Praseodyn (Pr) - Neodyn (Nd) -
 Promethium (Pr) - Samarium (Sm) - Europium (Eu) - Gadolinium (Gd) -
 Terbium (Tb) - Dyprosium (Dy) - Holmium (Ho) - Erbium (Er) -
 Thulium (Tm) - Ytterbium (Yb) - Lutetium (Lu).

x) Smp: 826°C. Kp: (4500°C)

Aktinider (Actinoider)

Actinium (Ac) - Thorium (Th) - Protactinium (Pa) - Uran (U) -
 Neptunium (np) - Plutonium (Pu) - Americium (Am) - Curium (Cm) -
 Berkelium (Bh) - Californium (Cf) - Einsteinium (Es) - Fermium (Fm) -
 Mendeleevium (Md) - Nobelium (No) - Lawrencium (Lr).

Lanthanidene.

<u>Navn</u>	<u>Sp.v.</u>
Lanthan, La.	6,19
Cerium, Ce.	6,78
Praseodym, Pr.	6,782
Neodym, Nd.	6,8 - 7,00
Promethium, Pm. radioaktiv	?
Samarium, Sm.	7,563
Europium, Eu.	5,244
Gadolinium, Gd.	7,984
Terbium, Tb.	8,272
Dyprosium, Dy.	8,556
Holmium, Ho.	8,803
Erbium, Er.	9,164
Thulium, Tm.	9,332
Ytterbium	6,5 - 6,9
Lutetium	9,842

Tallene er tatt fra "Handbook of Chemistry and Physics",
51. utgave. 1970/1971.

Lett-metaller.

Tallene for "specific weight" (tetthet) er tatt fra "Handbook of Chemistry and Physics" - 5.Utgave. 1970/1971.

<u>Navn</u>	<u>Sp.v. (tetthet)</u>
Lithium, Li.	0,534
Natrium, Na.	0,970
Kalium, K.	0,860
Rubidium, Rb.	1,532
Cesium, Cs.	1,878
Francium, Fr	?
Beryllium (Glycinium), Be.	1,85
Magnesium, Mg.	1,74
Calcium, Ca.	1,54
Strontium, Sr.	2,60
Barium, Ba.	3,51
Aluminium, Al.	2,70
Scandium, Sc	2,99
Yttrium, Y	4,34
Titan, Ti	4,50

Das Periodensystem der Elemente (Atomgewichte 1961 mit Berichtigungen 1965, jeweils bezogen auf das Isotop ¹²C)

Periode	Gruppe 0	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
1	1 H Wasserstoff 1,00797								
2	2 He Helium 4,0026	3 Li Lithium 6,941	4 Be Beryllium 9,0122	5 B Bor 10,811	6 C Kohlenstoff 12,01115	7 N Stickstoff 14,0067	8 O Sauerstoff 15,9994	9 F Fluor 18,9984	
3	10 Ne Neon 20,183	11 Na Natrium 22,98976	12 Mg Magnesium 24,304	13 Al Aluminium 26,9815	14 Si Silizium 28,0855	15 P Phosphor 30,9738	16 S Schwefel 32,064	17 Cl Chlor 35,453	
4	18 Ar Argon 39,948	19 K Kalium 39,0983	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,956	22 Ti Titan 47,88	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chrom 51,996	25 Mn Mangan 54,9380	26 Fe Eisen 55,847
5	36 Kr Krypton 83,80	37 Rb Rubidium 85,468	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,906	40 Zr Zirkon 91,224	41 Nb Niob 92,906	42 Mo Molybdän 95,94	43 Tc Technetium [97]	44 Ru Ruthenium 101,07
6	54 Xe Xenon 131,30	55 Cs Cäsium 132,905	56 Ba Baryum 137,327	57 La Lanthanoide a. u. *)	58 Ce Cerium 140,12	59 Pr Praseodym 140,907	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm Promethium [147]	62 Sm Samarium 150,35
7	86 Rn Radon [222]	87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226,07]	89-103 Actinoide a. u. **)	90 Th Thorium 232,038	91 Pa Protactinium [231]	92 U Uran 238,03	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [242]

*) Lanthanoide

57 La Lanthan 138,91	58 Ce Cer 140,12	59 Pr Praseodym 140,907	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm Promethium [147]	62 Sm Samarium 150,35	63 Eu Europium 151,96	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,924	66 Dy Dysprosium 162,50	67 Ho Holmium 164,930	68 Er Erbium 167,26	69 Tm Thulium 168,934	70 Yb Ytterbium 173,04	71 Lu Lutetium 174,967
----------------------------	------------------------	-------------------------------	---------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	---------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------

**) Actinoide

89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232,038	91 Pa Protactinium [231]	92 U Uran 238,03	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [242]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [260]
----------------------------	-----------------------------	--------------------------------	------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	--------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	----------------------------	--------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

Masse des leichtesten der bekannten Isotope in []. (Bei den Elementen 63, 64 u. 84 Masse des am besten untersuchten Isotops)


 Leichtmetall
 15 Leichtmetalle
 68 Schwermetalle
 Leichtmetalle: sp.v. < 5
 Schwermetalle: sp.v. ≥ 5

15

68