

**Forekomst av fiberformige partikler i arbeidsmiljøet  
i aluminiumelektrolysehaller**

av

Olav Bjørseth<sup>1)</sup>, Øivind Dugstad<sup>2)</sup> og Bjørn Gylseth<sup>3)</sup>

HD nr. 880/83

1) SINTEF, Trondheim

2) Fysisk institutt, Oslo

3) Yrkeshygienisk institutt, Oslo

Yrkeshygienisk institutt

Januar 1983

**Forekomst av fiberformige partikler i arbeidsmiljøet  
i aluminiumelektrolysehaller**

av

Olav Bjørseth<sup>1)</sup>, Øivind Dugstad<sup>2)</sup> og Bjørn Gylseth<sup>3)</sup>

HD nr. 880/83

1) SINTEF, Trondheim

2) Fysisk institutt, Oslo

3) Yrkeshygienisk institutt, Oslo

Yrkeshygienisk institutt

Januar 1983

## INNLEDNING

Forekomst av fibre i industrielle arbeidsatmosfærer har i de senere år blitt omfattet med økende oppmerksomhet på grunnlag av forskning utført av Stanton og Layard (1). I disse forsøkene ble det vist at fibre tynnere enn  $0.25 \mu\text{m}$  i diameter og lengde over  $8 \mu\text{m}$  som gir den høyeste sannsynlighet for svulstdannelse hos dyr ved instillasjon i brysthulen hos forsøksdyr. Til tross for at applikasjonsmetoden ikke kan sammenlignes med inhalasjonseksposering har resultatene fått stor betydning vedrørende yrkeshygienisk/medisinsk vurdering av arbeidsplasser hvor slike mineralfibre forekommer. Endemisk forekomst av brysthinnekreft i enkelte landsbyer i Tyrkia hvor naturlige mineralfibre i gruppen zeolitter forekommer i jordsmonnet (2) har ytterligere forsterket teorien om at alle typer mineralfibre, både syntetiske og naturlige kan være kreftfremkallende bare de innehar de riktige fysiske dimensjoner.

Partikler som oppfyller fiberdimensjonen, dvs. lengde 3 ganger større enn diameter, vil forekomme i de fleste typer industri hvor syntetiske og naturlige uorganiske forbindelser benyttes eller produseres. Hvorvidt disse partiklene representerer et arbeidsmiljøproblem er avhengig av en rekke faktorer som:

- konsentrasjon i arbeidsatmosfæren
- fiberdimensjoner
- forskjeller i biologisk aktivitet (dyr, mennesker)
- løselighet

Det er nylig påvist fiberformige partikler i støvprøver fra Al-industrien. På bakgrunn av dette er det derfor gjennomført en undersøkelse av disse fibrene med hensyn på størrelsesfordeling, sammensetning og krystallografi basert på elektronmikroskopiske undersøkelser.

## MATERIALER OG METODER

### Prøver fra arbeidsatmosfæren

Ved ASV Sunndal Verk ble det samlet inn en rekke prøver fra arbeidsatmosfæren med tanke på kvalitativ og kvantitativ analyse. Prøver for kvalitativ undersøkelse

ble samlet inn på 47 mm Nuclepore filtre med porestørrelse  $0.2 \mu\text{m}$  med nettdreven pumpe (15 l/min) og prøvetagningstid 10-30 sek. Prøver for kvantitativ bestemmelse av luftkonsentrasjoner ble samlet inn ved bruk av batteridrevne bærbare pumper. Det ble benyttet 37 mm diameter åpen filterkasett med  $0.2 \mu\text{m}$  porestørrelse Nuclepore-filtre. Prøvetagningstiden varierte fra 1-9 minutter ved en luftgjennomstrømming på 1.8 l pr. min.

#### Oksydprøver/Materialprøver

Det ble tatt prøver av tørrenseoksyd både større og mindre enn 325 mesh. Videre ble det tatt prøver av kryolitt (normal skipningsprøve) og av elektrolysebad fra Su III (prebaked anoder). Etter opplysning skal prøven bestå av kryolitt med overskudd av  $\text{AlF}_3$  (ca. 8%), ca. 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og 6-7%  $\text{CaF}_2$ . Det ble videre fremskaffet en prøve av chiolitt.

#### Analysemetoder

Tradisjonelt benyttes fasekontrastmikroskopi ved ca. 500x forstørrelse for analyse av fiberkonsentrasjoner i arbeidsatosfærer. Kun fibre lengre enn  $5 \mu\text{m}$  og tynnere enn  $3 \mu\text{m}$  telles for sammenligning med administrative normer gitt av Arbeidstilsynet. Innledningsvis ble det klart at fibrene som forekommer i Al-industrien var av en slik størrelse at kun et fåtall kunne detekteres med ovennevnte metode. Derfor ble kun elektronmikroskopiske teknikker anvendt. Biter av Nucleporefiltrene og bulkprøver filtrert på samme type filter ble belagt med gull eller karbon for å gjøre preparatet ledende. Prøvene belagt med karbon ble plassert på 200 mesh elektronmikroskopnett og lagt på en svamp fuktet med kloroform. På denne måten oppløses filteret og på nettet gjenstår en elektrontransparent karbonfilm med partiklene innleiret. Prøvene belagt med gull ble tallet med hensyn på fibre i et Jeol 35 scanning elektronmikroskop (SEM) tilkoblet en PGT-1000 røntgenmikro-analysator (EDS). 100 fibre eller 100 felter avhengig av hva som ble oppnådd først, ble tallet i "slow scanning mode" ved 4500x forstørrelse direkte på TV-skjermen. Med samme instrumentering ble materialprøvene undersøkt både med hensyn på fibre og kjemisk sammensetning.

Kjemisk sammensetning av enkeltfibre ble analysert med et Jeol 100 CX transmisjons elektronmikroskop. Fibrenes dimensjoner ble utmålt på bilder tatt med samme instrument ved relativt høye forstørrelser.

Fibrenes løselighet ble undersøkt ved at partiklene på 2 av filterne ble resuspendert i henholdsvis vann og 0.1 M HCl ved ultralydbadbehandling i 5 minutter. Suspensjonen ble deretter refiltrert på 25 mm, 0.2  $\mu\text{m}$  Nucleporefiltere og analysert med SEM.

## RESULTATER

### Elektronmikroskopi

Denne type fibre er registrert i spesielt høye konsentrasjoner i forbindelse med skorpebryting (Fig. 1) som angitt i Tabell 1.



**Fig 1**

Tabell 1. Luftprøver analysert ved 4500x i SEM.

Prøvenr.		luftvolum (l)	(fibre/ml)
1	Etter skorpebryter	1,5	640
2	To ovner etter skorpebryter (prebaked)	16,2	190
3	Fire ovner etter skorpebryter (prebaked)	14,4	390
4	Fylling av bil med oksyd fra tørrense- anlegg	8,6	9
5	To ovner etter skorpebryter (søderberg)	7,5	720

Figur 2a-f viser SEM-bilder av fibrene ved forskjellige forstørrelser.

Figur 3a-b viser SEM-bilder av kryolittprøve (knust) og badprøve. Tilsvarende fibre som i figur 2a-f kunne påvises i sekundær oksydprøvene men ikke i kryolitt og badprøven.

Figur 4a-f viser tilsvarende fibre fotografert i TEM ved varierende forstørrelser. Ut fra disse bildene ble fiberdimensjonene bestemt. Av 43 fibre som ble målt ble geometrisk middel beregnet.

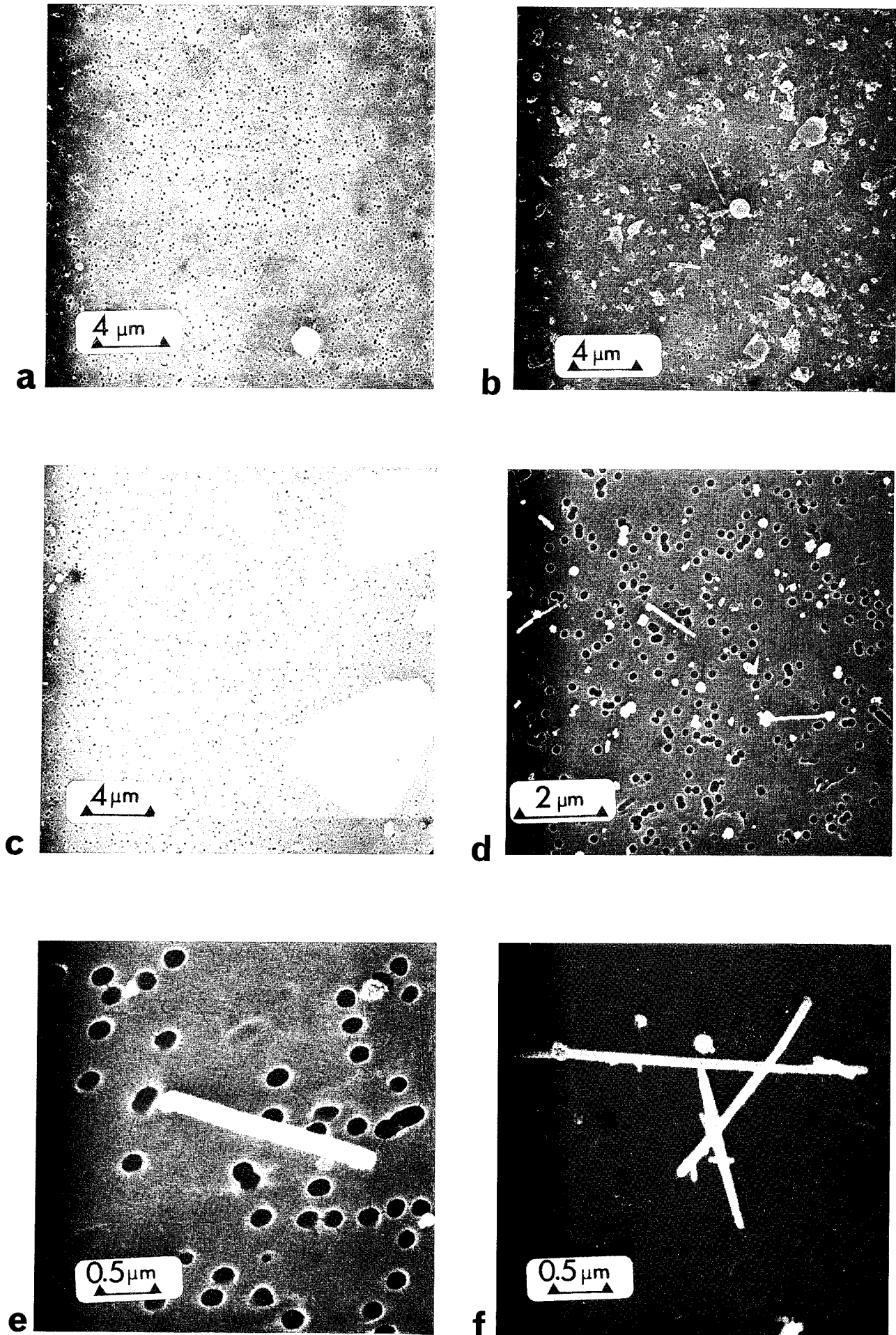
$$d = \text{diameter} = 0,053 \mu\text{m}$$

$$l = \text{lengde} = 0,87 \mu\text{m}$$

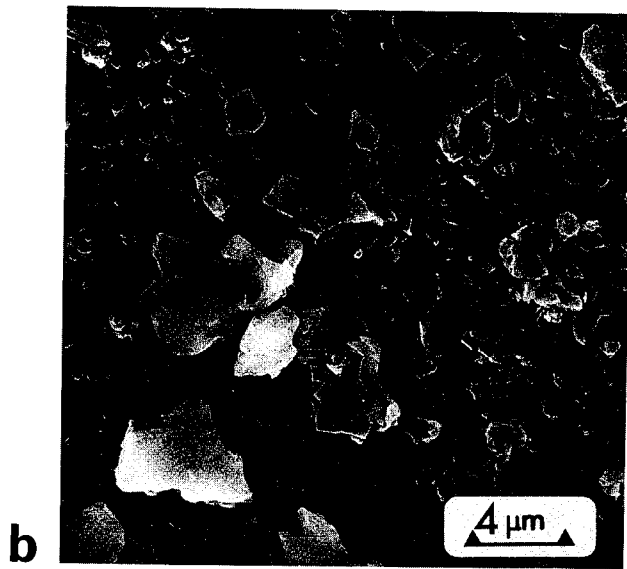
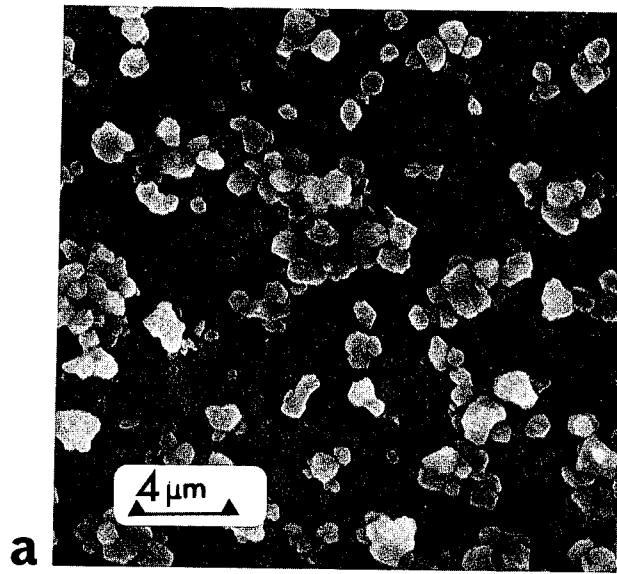
Diameteren varierte fra 0,027-0,114  $\mu\text{m}$  mens lengden varierte fra 0,23-9,71  $\mu\text{m}$ .

### Elektrondiffraksjon

Det viste seg at fibrene ikke besto av enkrystaller. De gav stort sett nokså diffuse mønstre med en blanding av ringer og enkeltreflekser som var vanskelig å indisere som et mønster. En skisse av dette er vist i Fig. 5. Utmåling av refleksene gav verdier som angitt i Tabell 2.

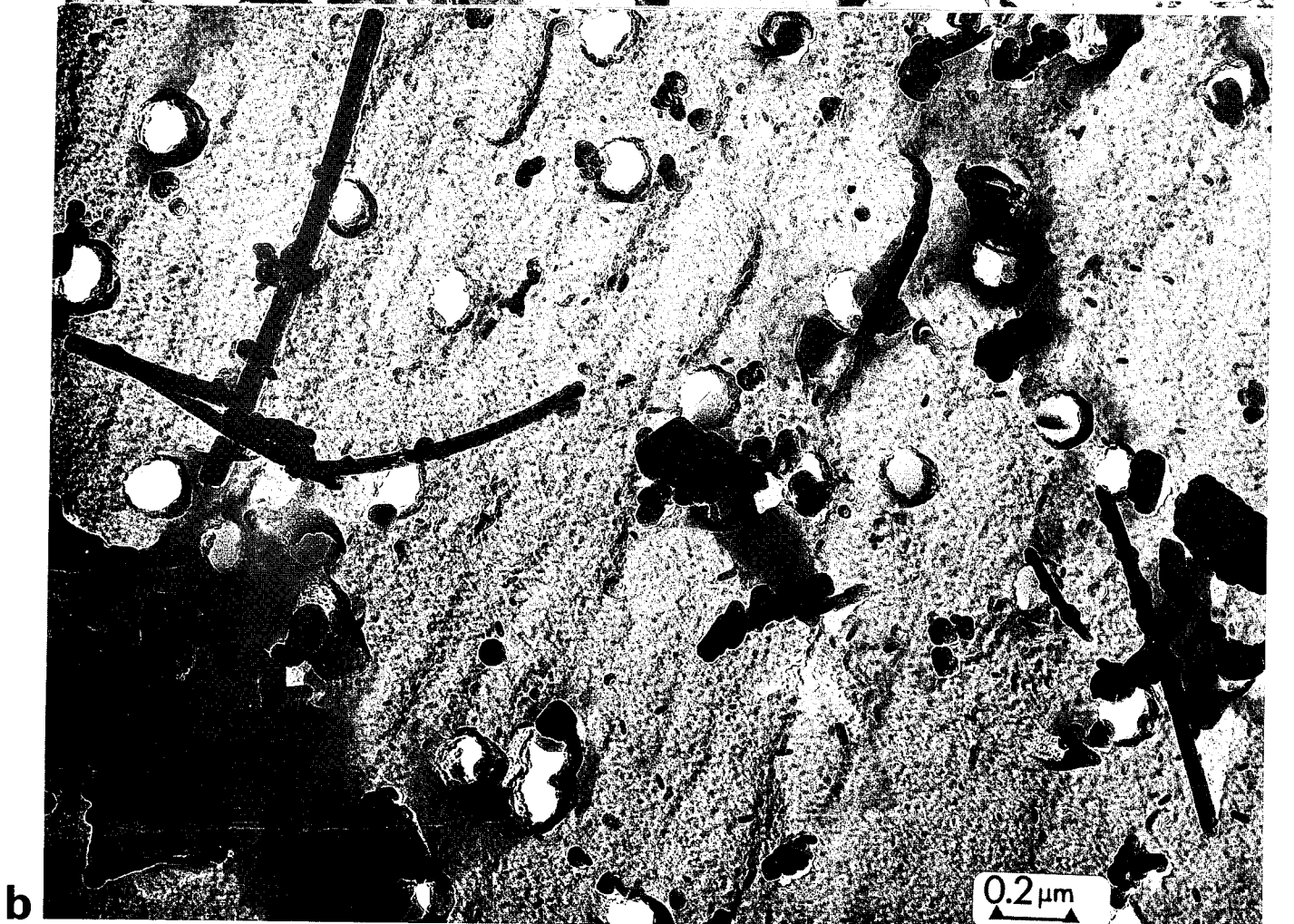
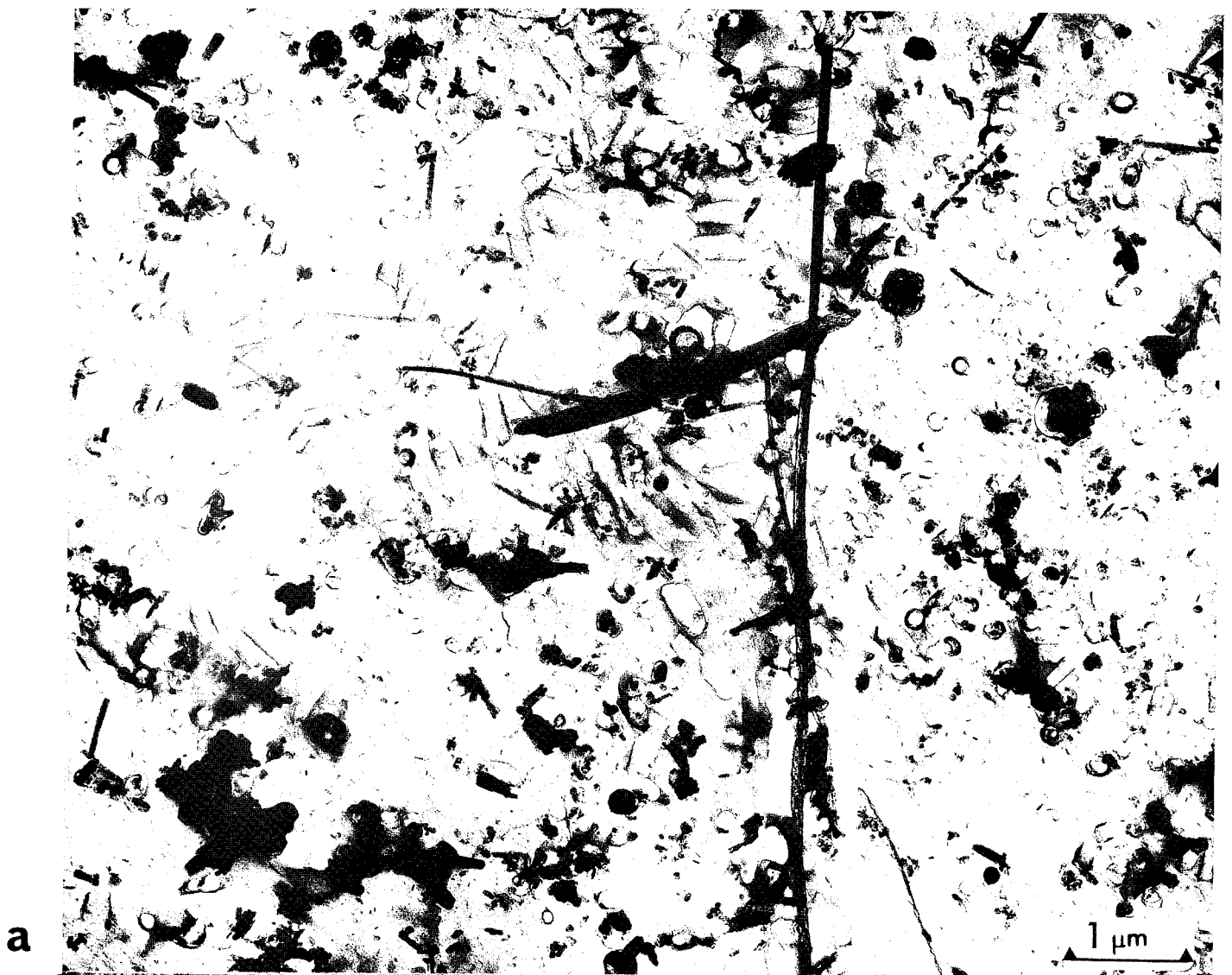


**Fig.2**

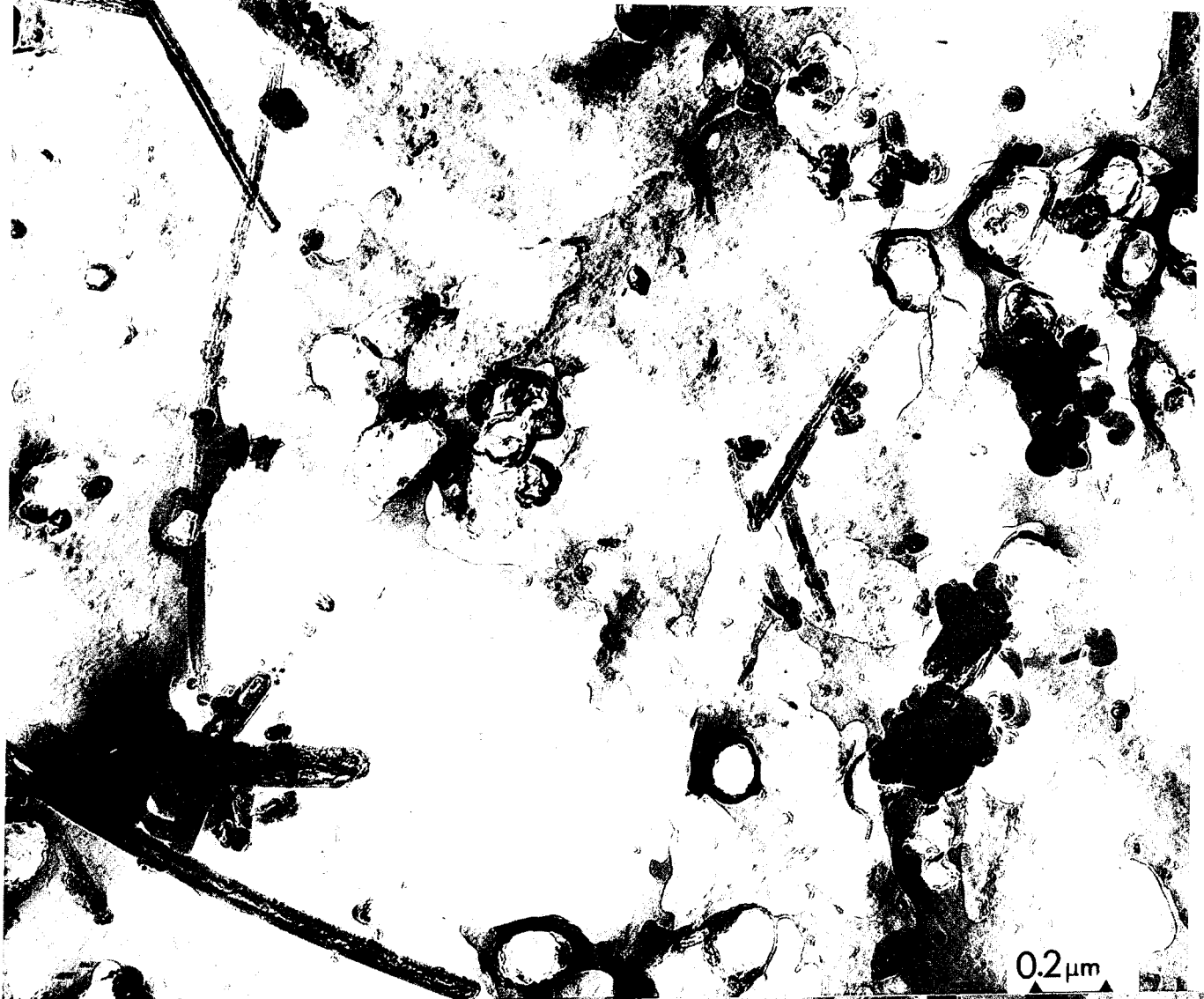


**Fig. 3**





**Fig.4**



C

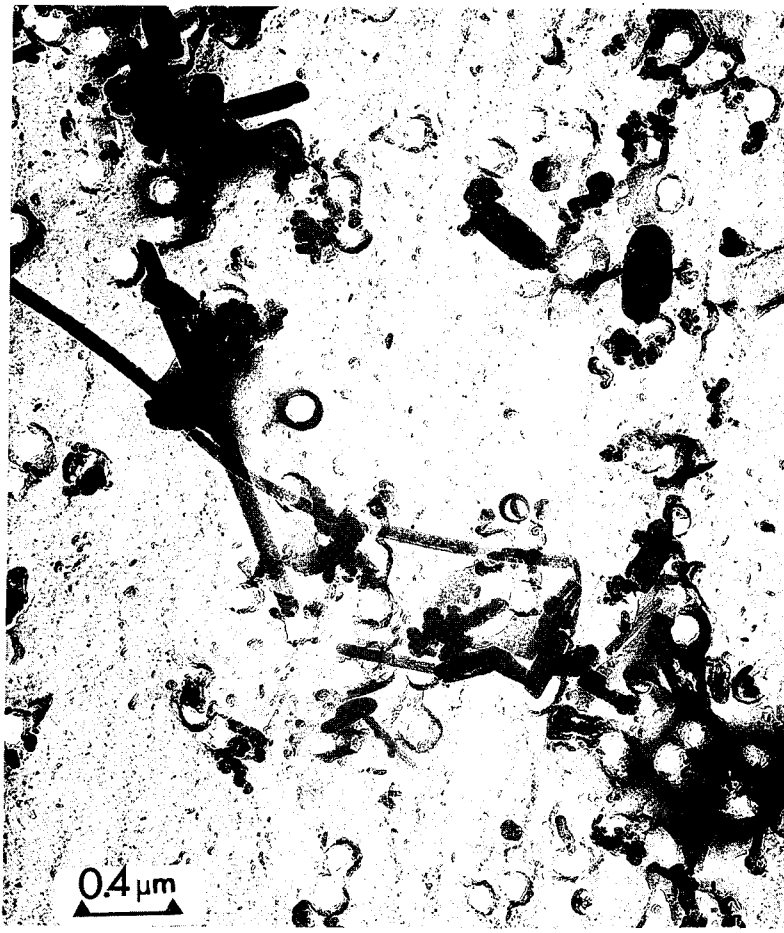
0.2 μm



d

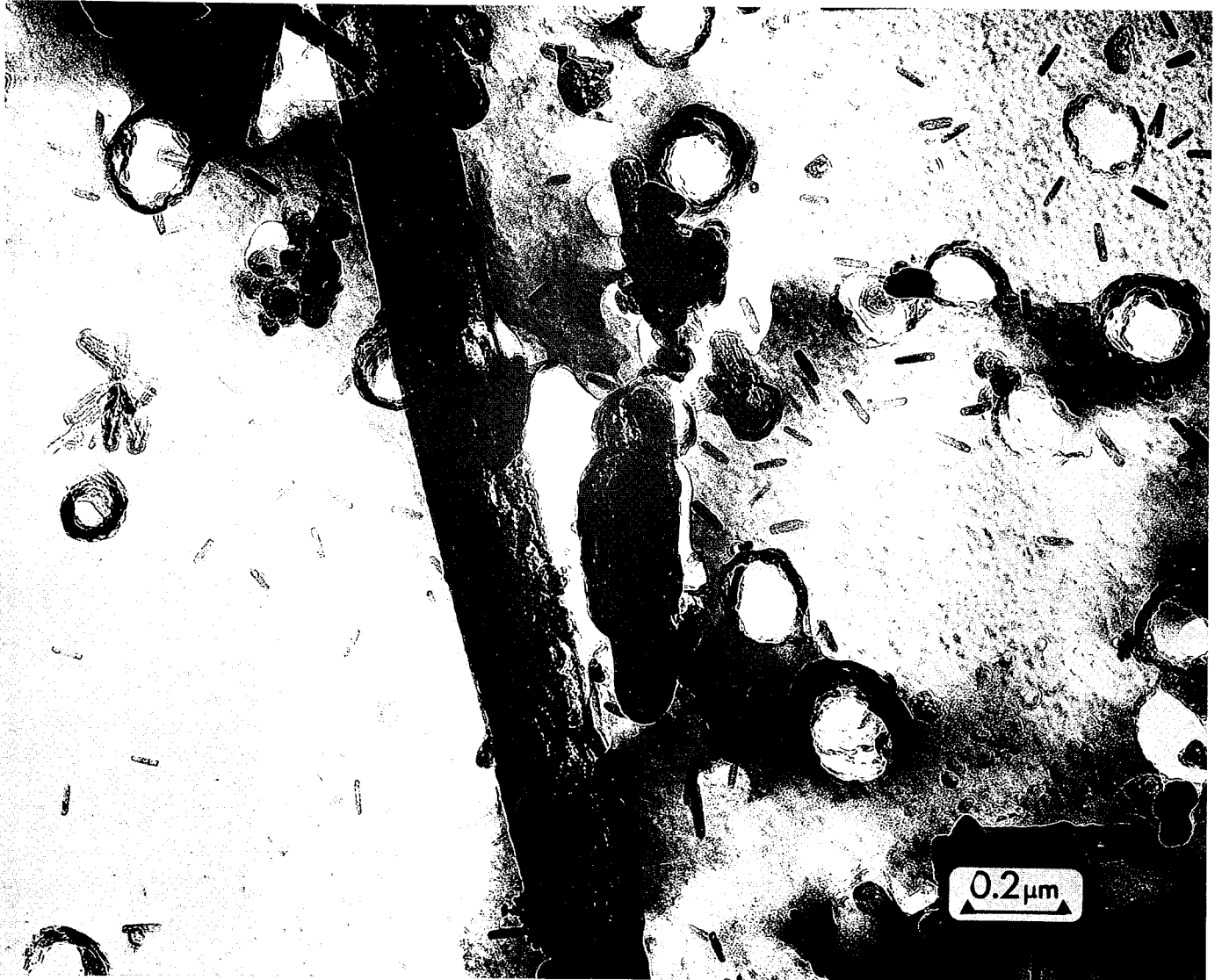
0.2 μm

Fig.4



e

0.4 μm



f

0.2 μm

Fig.4

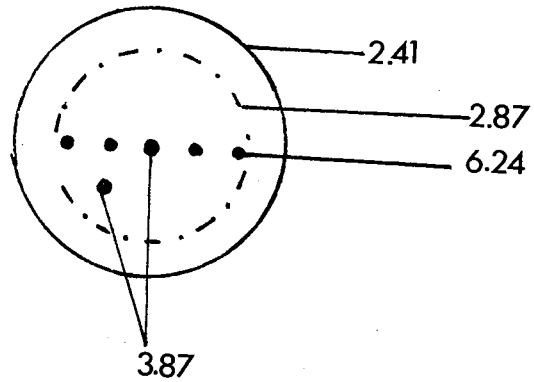


Fig. 5. Skisse av utmålte reflekser (Å).

Tabell 2.

6,24 Å	NaAlF <sub>4</sub>
3,7 Å	Chiolitt, kryolitt, NaAlF <sub>4</sub>
2,87 Å	"
2,41 Å	"

Mørkfeltbilder viste at fibrene er bygd opp av mange enkeltkrystaller -antagelig av samme art som de partikler som en ser utenfor fiberen i Fig. 4f. Disse krystallene er ca. 15 x 70 nm.

Beregnete verdier og planavstander for chiolitt, kryolitt og NaAlF<sub>4</sub> er som følger (3):

Tabell 3.

Plan	(100)	(001)	(101)	(002)	(110)	(221)	(020)
Chiolitt (tetragonal)	7,02	10,41	5,82	5,21	4,96	2,41	-
Kryolitt (monoklin)	5,46	7,80	4,47	3,90	3,91	1,90	2,81
NaAlF <sub>4</sub> (tetragonal)	3,48	6,28	3,05	3,15	2,46	-	-

Ved sammenligning av data fra tabell 2 og 3 ser en at i det tilfellet vi har flere reflekser med samme avstand 6,24 Å passer dette med avstanden til (001)-planet for  $\text{NaAlF}_4$ . De øvrige refleksene var svake og gir ikke noe entydig svar hvilket kan skyldes at partiklene er sammensatt av små enkrystaller eller at disse stoffene foreligger i blanding.

### Røntgenspektrometri (EDS)

Ved EDS får en signal fra aluminium og natrium, men ikke fra fluor som har for lavt atomnummer for å kunne detekteres med denne metoden.

Figur 6a-d viser EDS-spektra av:

- a) SEM/EDS av kryolittpartikler
- b) SEM/EDS av enkeltfiber
- c) SEM/EDS av chiolittpartikler
- d) TEM/EDS av enkeltfiber.

Signalet fra natrium vil også være relativt svakere enn fra aluminium, derfor blir forholdet mellom røntgentoppene for Na og Al vesentlig lavere enn forholdene mellom atomkonsentrasjonene i de aktuelle forbindelsene. Av tabell 3 ser en at forholdet er langt lavere enn den teoretiske verdi også for en standard prøve av kryolitt.

Tabell 3

	<u>Na (mm)</u>	<u>Al (mm)</u>	<u>Na/Al</u>
Kryolitt ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) (SEM/EDS)	43	53	0,80
Fiber ? (SEM/EDS)	10	49	0,20
Fiber ? (TEM/EDS)	15	70	0,21
Chiolitt ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) (SEM/EDS)	45	113	0,40

Dersom en bruker kryolitt som standard vil hvert Na-atom tilsvare 14 mm topphøyde og hvert Al-atom 54 mm :  $\text{Na/Al} = 0.26$

$$\text{for } \text{NaAlF}_4 = 14 : 54 = 0.26$$

$$\text{for } \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} = 70 : 162 = 0.44$$

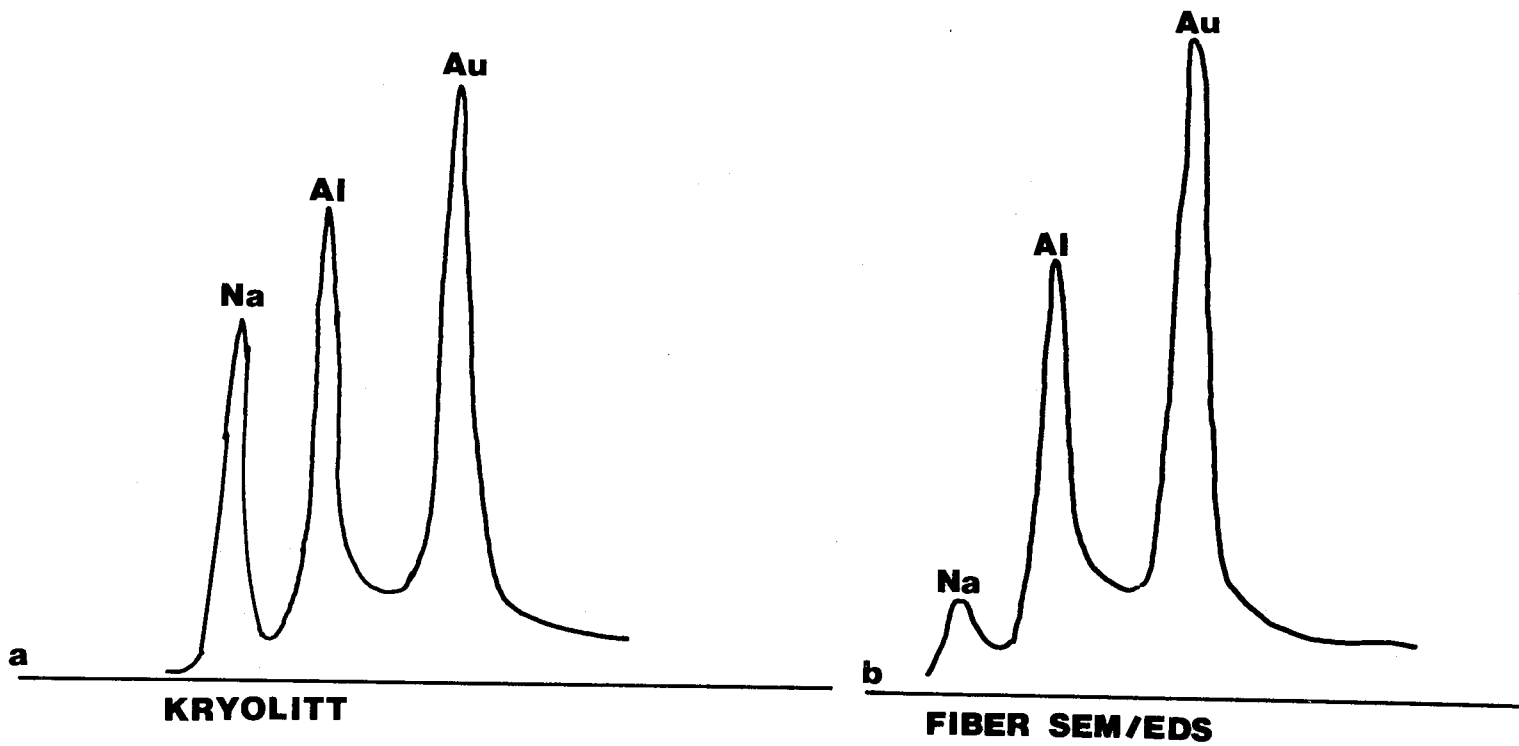
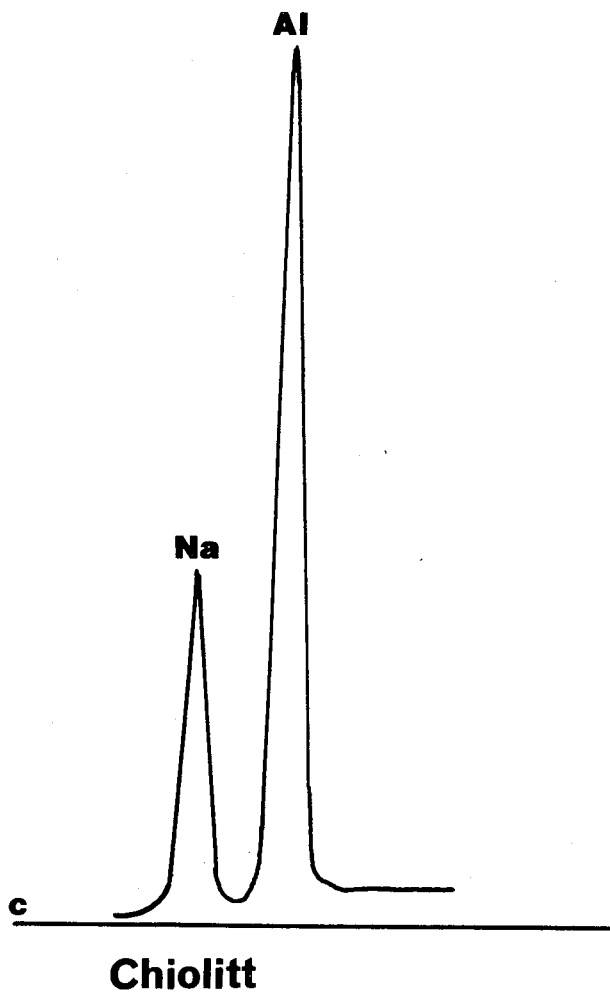


FIG.6



# Al-fiber i prove fra Al-industrien

..... spektrum fiber  
██████████ - " - bakgrunn

Al

Cl

Na

FIG. 6d



På grunnlag av dette synes EDS-analysen å tyde på at fibrene består av  $\text{NaAlF}_4$ .

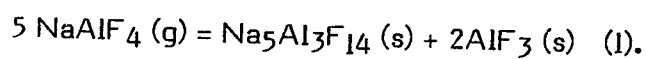
### Løselighet

Det ble påvist fibre etter ultralydbadbehandling i 5 minutter både i vann og 0,1 M saltsyre. Dette tyder på at fibrene er tungt løselige i disse væskene.

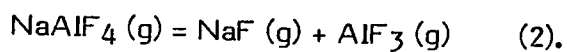
### DISKUSJON

Fiberformige partikler dannes i forbindelse med aluminiumselektrolyse. Fibrene dannes ved utkrystallisering fra dampfasen over elektrolysebadet. Til en viss grad vil disse partiklene følge avgassene. De vil filtreres i tørrensaneanlegget og derved returnere til elektrolysebadet med sekundær oksyden. Ved skorpebryting vil disse fibrene finnes i atmosfæren spesielt etter skorpebrytertruck.

Dampen over kryolittsmelter er undersøkt i en rekke arbeider.  $\text{NaAlF}_4$  (s) i bråkjølte dampprøver ble først påvist av Howard (4) ved bruk av pulver røntgendiffraksjon. Howard antok at  $\text{NaAlF}_4$  (g) var hovedbestanddelen i dampen over  $\text{NaF-AlF}_3$ -smelter ved  $1000^\circ\text{C}$  og at forbindelsen sannsynligvis var stabil bare i damp-fase. Spaltningen ble foreslått å foregå etter likningen



Ginsberg og Resch (5) studerte bråkjølt damp over  $\text{NaF-AlF}_3$ -smelter i temperaturområdet  $800-1200^\circ\text{C}$  ved bruk av røntgendiffraksjon. Ved  $\text{NaAlF}_4$ -sammensetningen kunne man observere bare  $\text{NaAlF}_4$ -linjen, mens både  $\text{NaAlF}_4$  og  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ -linjer kunne observeres i kondensatet fra bråkjølt damp fra smeltet kryolitt. Siden ingen chiolitt-linjer ble observert i kondensert damp over  $\text{NaAlF}_4$ -smelten, konkluderte de med at dissosiasjonen av  $\text{NaAlF}_4$  (g) etter likning (1) er lite sannsynlig. De antok at  $\text{NaAlF}_4$  (g) og  $\text{NaF}$  (g) som finnes i dampen over kryolitt reagerer til chiolitt under kondenseringsprosessen. Rolin og Howiez (6) antar på den annen side at  $\text{NaAlF}_4$  (g) dissosieres etter likning (1) under  $920^\circ$ , men at den dominerende dissosiasjonsreaksjon over denne temperatur er





De første massespektrometriske målinger av gassfasen over fast fase i slike systemer ble utført av Büchler og Berkowitz-Mattuck (7). De rapporterte små mengder  $(\text{NaAlF}_4)_2$  (g),  $\text{Na}_2\text{AlF}_5$  (g) og  $\text{AlF}_3$  (g) sammen med  $\text{NaAlF}_4$  (g) i damp over  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  ved  $560^\circ\text{C}$ . Senere massespektrometriske arbeider av Sidorov et al. (8-12) konkluderer med at de viktigste dampkomponenter var  $\text{NaAlF}_4$  (g) og  $(\text{NaAlF}_4)_2$  (g). Kvande (13) målte damptrykk over en kryolittsmelte ved  $\text{NaAlF}_4$ -sammensetning og fant at dampfasen inneholdt ca. 90 mol%  $\text{NaAlF}_4$  (g). De andre komponentene var  $\text{Na}_2\text{AlF}_5$  (g) og  $\text{NaF}$  (g).

Ginsberg og Resch (5) fant at bråkjølt damp fra kryolittsmelte og fra kryolitt-aluminiumoksyd-smelte ga identiske røtgendiffraksjonsmønstre. Ved innblanding av aluminiumoksyd fikk man imidlertid sterkere  $\text{NaAlF}_4$ -linjer; noe som indikerte en økende andel av  $\text{NaAlF}_4$  (g) med økende tilsetning av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  til kryolitt-smelten.

Data angående tilsetning av  $\text{CaF}_2$  til dette systemet er sparsomme. Vajna og Bacchiega (14) fant at damptrykket ble redusert med økende tilsetning av  $\text{CaF}_2$ , men dampens sammensetning er ikke undersøkt.

Det er ikke funnet data som viser at  $\text{NaAlF}_4$  er termodynamisk stabil i fast fase.

Det er tallmessig registrert betydelige konsentrasjoner av disse partiklene i hallatmosfæren ved spesielle arbeidsoperasjoner. I relasjon til det øvrige støv i atmosfæren vil disse fiberformige partiklene utgjøre en meget liten andel på vektbasis. Det er registrert partikkelkonsentrasjoner (fibre) i området 9-720 fibre pr. milliliter luft. Fibrenes dimensjoner er små med geometrisk middelværdi for diameter =  $0.053 \mu\text{m}$  og lengde =  $0.87 \mu\text{m}$ . Lengste utmålte fiber var  $9.71 \mu\text{m}$ . Fibrene er identifisert som  $\text{NaAlF}_4$  ved hjelp av elektronmikroskopi, røntgenmikroanalyse og elektrondiffraksjon.

Det foreligger ingen data om helsemessige aspekter ved eksponering for denne type fibre. Dersom en legger fiberdimensjoner til grunn for en slik vurdering vil konklusjonen bli at eksponering for denne type fibre ikke har noen helsemessig betydning. Lite er kjent om biologiske effekter av slike partikler. En skal imidlertid være forsiktig med å trekke for bastante konklusjoner. Fra en epidemiologisk synsvinkel bør imidlertid konsentrasjonen av denne type fibre kartlegges.

### Konklusjoner

Det er registrert fiberformige partikler i støvprøver fra enkelte arbeidsoperasjoner i Al-industrien. Fibrene forekommer i et stort konsentrasjonsområde som i denne undersøkelsen varierte fra 9-720 fibre/ml luft. Fibrenes midlere dimensjoner er elektronmikroskopisk målt til diameter 0,053  $\mu\text{m}$  og lengde 0,87  $\mu\text{m}$  (geometrisk middel). Diameteren varierte fra 0,027-0,114  $\mu\text{m}$ , mens lengden varierte fra 0,23-9,71  $\mu\text{m}$ . Røntgenspektroskopi og elektrondiffraksjon fra enkeltfibre tyder på at de i hovedsak er bygd opp av små enkrystaller av  $\text{NaAlF}_4$ .

Fibrene synes ikke løselig i vann eller fortynnet saltsyre. Basert på fibrenes dimensjoner er det rimelig å anta at de ikke vil ha noen helsemessige konsekvenser ved eksponering.

REFERANSER

1. Stanton, M.F. and Layard, M. Proc. of the Workshop on Asbestos: NBS Gaithersburg, MD. July 18-20 (1977) pp. 143-151.
2. Baris, I., Artvinli, M. J. Natl. Cancer Inst. 63, 1 (1979).
3. Wyckoff, R.W.G. Crystal Structures, vol. 3. New York Interscience, Publ. 1965.
4. Howard, E.H. J. Am. Chem. Soc. 76, 2041 (1954).
5. Ginsberg, H. og Resch K.: Erzmetall 13, 523 (1960).
6. Rolin, M. og Houriez, J.: Bull. Soc. Chim. France 891 (1964).
7. Büchler, A. og Berkowitz-Mattuck, J.B.: Ref. i Advances in High-Temperature Chemistry, Academic Press, NY 1967, p. 133.
8. Sidorov, L.N., Erokhin, E.V., Akiskin, P.A. og Kolosov, E.N.: Dokl. Akad. Nank SSSR 173, 370 (1967).
9. Sidorov, L.N. og Kolosov, E.N.: Russ. J. Phys. Chem. 42, 1382 (1968).
10. Sidorov, L.N., Kolosov, E.N. og Shol'ts, V.B.: Russ. J. Phys. Chem. 42, 1383 (1968).
11. Sidorov, L.N. og Shol'ts, V.B.: Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 8, 437 (1972).
12. Kolosov, E.N., Shol'ts, V.B. og Sidorov, L.N.: Russ. J. Phys. Chem. 48, 2199 (1974).
13. Kvande, H.: Thermodynamics of the system NaF-AlF<sub>3</sub>-Al Studied by Vapour Pressure Measurements, Dr. Techn. Thesis, NTH, The University of Trondheim, Norway, 1979.
14. Vajna, A. og Bacchiega, R.: Metal Ital. 52, 481 (1960).