

Zagrożenia w pracy laboranta galwanicznego

Fot. motorion/Bigstockphoto



Fosforanowanie manganowe to proces galwaniczny przebiegający na granicy faz ciecz - metal. Istotnym jego elementem jest utrzymanie ściśle określonych parametrów chemicznych pracy linii galwanicznej. W artykule zaprezentowano przebieg procesu fosforanowania manganowego, a także związane z nim zagrożenia na stanowisku pracy laboranta mającego bezpośredni kontakt z wysoce niebezpiecznymi czynnikami. Takie czynności pracy, jak pobór próbek do badań, przeprowadzanie analiz oraz sporządzanie kąpeli procesowych stwarzają realne zagrożenia dla zdrowia laboranta. Do głównych zagrożeń związanych z pracą laboranta galwanicznego należy zaliczyć bezpośredni kontakt ze żrącymi chemikaliami, takimi jak stężony kwas solny, kwas siarkowy(VI), gorące roztwory kąpeli procesowych o wysokiej temperaturze i dużej objętości.

Słowa kluczowe: fosforanowanie manganowe, laboratorium, zagrożenia, laborant

Hazards at work of the galvanisation lab assistant

Manganese phosphating is a galvanic process running at the liquid-metal interface. An important element is the maintenance of strictly defined chemical parameters of the operations at the galvanic line. This paper presents the course of manganese phosphating process as well as hazards at the workplace related to this process as well as hazards occurring at the post of laboratory worker who has direct contact with highly dangerous substances. The collection of samples for testing, analysis and bathing results in real health risks for the lab personnel. The main hazards associated with the work of a laboratory worker during the process of manganese phosphating include direct contact with highly corrosive chemicals such as: concentrated hydrochloric acid, sulfuric acid, hot solutions of process baths with high temperature and volume.

Keywords: Manganese phosphating, laboratory, hazards, lab assistant

Wstęp

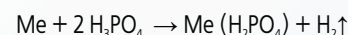
Znajomość zagrożeń zawodowych to podstawowa i bardzo ważna wiedza w kontekście zagadnień związanych z bezpieczeństwem i higieną pracy. Na ich podstawie określa się ryzyko zawodowe, czyli możliwość wystąpienia niepożądanego zdarzenia w związku z wykonywaniem określonej pracy, która może spowodować wystąpienie bliżej nieznanego strat, w tym również skutków ubocznych u pracownika. Znajomość zagrożeń występujących w miejscu pracy pozwala też określić środki zaradcze [1-3].

W literaturze fachowej nie ma jednak informacji na temat zagrożeń wynikających z wykonywania pracy laboranta przy procesie fosforanowania manganowego. Opisane w niej zostały inne, chociaż podobne stanowiska pracy laboranta, np. medycznego lub biologicznego, niemniej praca laboranta galwanicznego, z uwagi na specyfikę zadań oraz wykorzystywanych substancji, znacząco się od nich różni. W artykule przedstawiono pokrótce proces fosforanowania manganowego, związane z nim zadania pracownika laboratorium, a także charakterystykę zagrożeń, które towarzyszą wykonywaniu tej pracy.

Fosforanowanie manganowe

Procesowi fosforanowania poddaje się elementy wykonane ze stali, żeliwa, aluminium czy też cynku. Fosforanowanie manganowe polega m.in. na reakcji powierzchni metalu ze środowiskiem. Środowiskiem reakcji fizyko-chemicznej jest najczęściej mieszanina zawierająca kwas ortofosforowy (H_3PO_4), kwas azotowy (V) HNO_3 oraz kationy metali takich, jak Mn, Zn, Ca, Fe, rzadziej Cd, Co. Proces fosforanowania przebiega na granicy faz metal-środowisko reakcji (mieszanina kwasów) i trwa do czasu ustalenia się stanu równowagi, a więc z technologicznego i praktycznego punktu widzenia, do zakończenia tworzenia się powłoki manganowej.

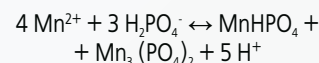
Do procesu fosforanowania manganowego należy zaliczyć każdą z jego składowych, poczynawszy od stosowania mieszanin, kończąc na unieszkodliwianiu odpadów (ścieków), które najczęściej jest prowadzone równoległe z procesem fosforanowania w przykładowych oczyszczalniach ścieków. W wyniku reakcji kwasu fosforowego (V) będącego głównym składnikiem kąpeli fosforanującej (galwanicznej)¹ z powierzchnią fosforowanego metalu, powstają – w zależności od składu środowiska reakcji chemicznej – dwa typy powłok fosforanowych, tj.: drobno- i grubokrystaliczne (czyli o dużych kryształkach, o wymiarach powyżej $20 \mu m$). Proces fosforanowania można przedstawić za pomocą uproszczonej reakcji chemicznej:



gdzie:

Me – kation metalu.

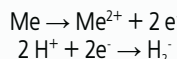
Z praktycznego punktu widzenia, proces fosforanowania powinien prowadzić do powstania powłoki utworzonej z bardzo drobnych kryształków fosforanu metalu (uzyskuje się wówczas lepsze właściwości przeciwkorozyjne), [4,5]. Reakcja mieszaniny kwasów: fosforowego (V) oraz azotowego (V) z metalem powoduje spadek stężenia kwasowości na granicy faz metal-ciecz, czego rezultatem jest przesunięcie się równowagi chemicznej reakcji w kierunku produktów reakcji. Sumarycznie proces fosforanowania można przedstawić za pomocą następującej reakcji chemicznej:



Fosforanowanie (rys.) jest procesem elektrochemicznym, polegającym na rozpuszczeniu metalu na mikrokatodach z utworzeniem odpowied-

¹ Kąpiel fosforanująca – mieszanina kwasu fosforowego H_3PO_4 , kwasu azotowego (V), azotanu (V) manganu (II) $Mn(NO_3)_2$, fosforanu (V) manganu (II) $Mn_3(PO_4)_2$, azotanu (V) niklu (II) lub związków niklu (II), przyspieszcza reakcję w postaci związków organicznych zawierających grupy nitrowe NO_2 .

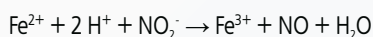
nich kationów metalu, np. manganu Mn. Jednocześnie na mikroanodach zachodzi redukcja jonów wodorowych do gazowego wodoru. Reakcje zachodzące na mikrokatodach i mikroanodach można przedstawić za pomocą poniższych równań:



gdzie:
Me – kation metalu.

Reakcje chemiczne zachodzące w trakcie procesu fosforanowania manganowego zwizualizowano za pomocą uproszczonego schematu (rys.).

Kąpiele stosowane do procesu fosforanowania zawierają, oprócz kwasu fosforowego (V), tzw. przyspieszacze fosforanowania, do których zalicza się azotany (V), sole niklu czy też miedzi. Czas trwania reakcji wynosi zwykle od 30 do 90 min. W celu przyspieszenia tego procesu często stosuje się szybsze manganowanie, którego czas wynosi maksymalnie 15 min i polega na utlenieniu żelaza (II), zawartego w kąpeli fosforanującej, do żelaza (III), za pomocą utleniaczy, np. azotanów (III), z równoczesnym wydzieleniem wodoru [4-10]. Sumaryczny proces ten można zapisać za pomocą następującej reakcji chemicznej:



Do głównych rodzajów przyspieszaczy zalicza się organiczne związki nitrowe, takie jak nitroguanidyna $\text{CH}_3\text{N}_4\text{O}_2$. Stosowanie związków organicznych na ogół nie powoduje większych zagrożeń, o ile są używane w sposób odpowiedni. Przypadkowe zmieszanie nitroguanidyny z silnym kwasem, np. kwasem solnym, powoduje wydzielenie się sporej ilości ditlenku azotu NO_2 , który ma działanie wysoce toksyczne (NDS dla NO_2 wynosi 5 mg/m^3), stąd też sposób postępowania z preparatami stosowanymi w procesie fosforanowania manganowego powinien odbywać się pod ścisłą kontrolą.

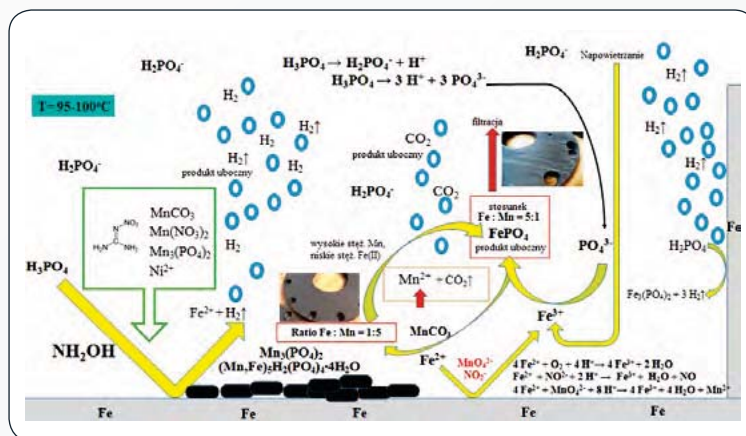
Stosowanie pierwiastków metali ciężkich, takich jak nikiel, przysparza wielu trudności – nie tylko na etapie oczyszczania ścieków. Nikiel działa m.in. uczulająco, ale poza tym ma też właściwości rakotwórcze, stąd też praca przy fosforanowaniu manganowym winna się odbywać z zachowaniem odpowiednich zasad bezpieczeństwa i higieny pracy. Częsty kontakt ze związkami manganu przyczynia się również do powstania reakcji alergicznych skóry. Innym realnym i bezpośrednim zagrożeniem jest konieczność stosowania wysoce żrących i toksycznych związków, takich jak stężony kwas solny HCl, który w kontakcie ze skórą powoduje poważne oparzenia.

Praca ze stężonym kwasem solnym jest szczególnie niebezpieczna, gdyż kwas ten, w warunkach normalnych, w wyniku parowania z powietrzem, szybko tworzy specyficzną mgłę, złożoną z kropelek kwasu solnego. Stąd też przy pracy z roztworami kwasu solnego wymagane jest stosowanie kwasoodpornej odzieży, ochrony oczu oraz przede wszystkim ochrony dróg oddechowych.

Charakterystyka zagrożeń na stanowisku fosforanowania manganowego

Do podstawowych zadań laboranta galwanizerni manganowego fosforanowania należy kontrolowanie przebiegu tego procesu oraz poddawanie analizie fizyko-chemicznej wszystkich kąpeli procesowych. Praca ta polega również na opracowywaniu dokumentacji z przebiegu procesu galwanicznego i wykonywaniu świadectw jakości wyprodukowanych elementów.

W omawianym laboratorium wykorzystuje się bardzo toksyczne i żrące substancje chemiczne, wśród których wiele ma działanie mutagenne i rakotwórcze. Z tego powodu przy pracy z tymi odczynnikami należy stosować odpowiednie instalacje zabezpieczające najbliższe środowisko pracy laboranta, czyli np. wyciąg par oraz właściwie dobrane środki ochrony indywidualnej, takie jak rękawice i okulary ochronne [10]. Do najbardziej niebezpiecznych substancji, na działanie których narażony jest laborant, należy zaliczyć: tlenek chromu CrO_3 w mieszaninie z kwasem siarkowym (VI), wykorzystywany do określenia jednostkowej masy nałożonej powłoki galwanicznej metodą wagową; chromian (VI) potasu wykorzystywany w analizie chlorków; związki rtęci – np. siarczan (VI) rtęci (II) stosowany



Rys. Kolejność reakcji chemicznych w procesie fosforanowania manganowego [4]
Fig. The order of chemical reactions in the process of manganese phosphating [4]



Fot. Laboratorium analizy chemicznej cieczy galwanicznych (fot. autora)
Photo. Chemical analysis of galvanised liquids laboratory

przy określeniu chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT); czy związki platyny, takie jak heksachloroplatynian (IV) potasu, używany do określania barwy cieczy.

Do innych związków, które używane są na tym stanowisku pracy, należą stężone kwasy oraz ich mianowane roztwory: solny HCl, siarkowy (VI) H_2SO_4 , azotowy (V) HNO_3 , a także zasady: wodorotlenek sodu NaOH, wodorotlenek potasu KOH, które mają również działanie żrące. Laborant ma z nimi bezpośredni kontakt nie tylko podczas sporządzania roztworów badawczych, lecz również podczas poboru próbek z kąpeli procesowych. Pobór próbek badawczych bezpośrednio z gorących kąpeli procesowych jest niezwykle trudnym etapem, gdyż należy wówczas uważać nie tylko na ruchome części linii galwanicznej, lecz również na gorące, żrące i wysoce szkodliwe substancje chemiczne obecne w kąpielach galwanicznych. Istotne jest stosowanie i dobieranie metodyk analitycznych tak, aby zagrożenia wynikające z ich stosowania były jak najmniejsze.

Proces fosforanowania przebiega w bardzo wysokiej temperaturze, sięgającej $100 \text{ }^\circ\text{C}$, stąd też praca przy nim powinna być wykonywana przy stosowaniu odpowiednich środków ochrony indywidualnej – ubioru chroniącego całe ciało oraz twarz (np. przyłbice ochronne) przed możliwym poparzeniem.

Podstawowymi urządzeniami wykorzystywanymi na tym stanowisku pracy są m.in. kolby stożkowe, miarowe, zlewki, probówki, pipety, cylindry miarowe, biurety automatyczne oraz urządzenia analityczne, pehametr, waga analityczna, spektrofotometr UV-VIS. Typowe laboratorium analizy chemicznej cieczy galwanicznych przedstawiono na zdjęciu.

Do podstawowych czynności wykonywanych w trakcie przeprowadzania analiz laboratoryjnych należą:

- pomiar odczynu pH i przewodności elektrycznej właściwej płuczki oraz produkowanych ścieków

Tabela 1. Główne zagrożenia występujące przy procesie fosforanowania manganowego
 Table 1. Main hazards that occur during the manganese phosphating processes

Czynnik	Czynnik mogący spowodować wypadek bądź wystąpienie uciążliwości	Możliwe skutki dla zdrowia
Fizyczny	Mokra nawierzchnia podłogi	Złamania kończyn, inne urazy ciała
	Gorąca powierzchnia wanien oraz wysoka temperatura kąpeli procesowych ok. 95-100 °C	Możliwość poparzenia termicznego powłok ciała
	Ostre krawędzie	Możliwość przecięcia i kaleczenia powłok ciała
	Prąd elektryczny	Możliwość porażenia prądem elektrycznym
Chemiczny	Żrące substancje chemiczne: preparatu do trawienia i czyszczenia powierzchni metalu takie jak HCl, H ₂ SO ₄ , NaOH	Możliwość ciężkiego poparzenia chemicznego
	Łatwopalne substancje chemiczne	Możliwość poparzeń w wyniku pożaru bądź eksplozji
	Chemiczne związki uczulające jak: wodorofosforan manganu wykorzystywany przy aktywowaniu powierzchni metalu	Możliwość wystąpienia reakcji alergicznej
	Lotne związki organiczne oraz związki o działaniu rakotwórczym np.: związki niklu	Możliwość wystąpienia problemów z układem oddechowym oraz choroby zawodowej
	Kontakt z odczynnikami toksycznymi, mutagennymi i żrącymi, takimi jak: roztwory azotan (V) niklu (II) Ni (NO ₃) ₂ , tritlenku chromu (VI) CrO ₃ , chromianu (VI) potasu K ₂ CrO ₄ , pochodne naftalenu, związki rtęci, kobaltu, platyny	W przypadku kontaktu ze skórą trwałe uszkodzenie i poparzenie; spożycie grozi śmiercią. Długotrwałe narażenie może spowodować uszkodzenie układu rozrodczego, a także wywołać zmiany w płodzie matki.
Kontakt z odczynnikami wywołującymi podrażnienia i odczyn alergiczne skóry, takimi jak roztwory azotan (V) srebra, roztwór azotan (V) niklu (II) bądź związki toksyczne manganu jak chlorek manganu (II) MnCl ₂	W przypadku kontaktu ze skórą możliwe wystąpienie odczynu alergicznego skóry (zaczernienie). W przypadku niezamierzonego spożycia możliwe wystąpienie problemów układu trawiennego	
Ergonomiczny	Wymuszona pozycja ciała	Możliwe dolegliwości bólowe
	Wykonywanie tych samych czynności przez dłuższy czas	Możliwość urazów układu mięśniowo-kostnego
	Występowanie odorów niektórych preparatów chemicznych jak: zapach oleju mineralnego wykorzystywanego przy konserwowaniu powłoki fosforanowej	Możliwy dyskomfort na stanowisku pracy
Inne zagrożenia	Rozlana ciecz	Możliwe uszkodzenie ciała w wyniku uderzenia urządzenia technicznego linii galwanicznej
	Uderzenie przez trawersę linii galwanicznej	Upadek przez poślizgnięcie się

Źródło: oprac. własne.

- pomiar stężeń kąpeli procesowych metodami miareczkowania
 - pomiar temperatury kąpeli galwanicznych.
- Praca w laboratorium fosforanowania manganowego wiąże się z zagrożeniami wynikającymi z warunków pracy, stosowanych metod analitycznych oraz ze specyfiki analizowanych próbek. Przykłady tych zagrożeń przedstawiono w tabeli 1.
- W pracy laboratoryjnej, podczas wykonywania pomiarów fizyko-chemicznych kąpeli galwanicznych, laborant ma do czynienia nie tylko z preparatami wykorzystywanymi ściśle w laboratorium, lecz również z preparatami technologicznymi używanymi do sporządzania kąpeli, do których zalicza się:
- mieszaniny zawierające stężone roztwory alkaliów: wodorotlenek sodu NaOH i potasu KOH, wykorzystywane do sporządzania alkalicznych kąpeli odtłuszczających podczas mycia powierzchni metalu w wysokiej temperaturze (sięgającej 80 °C)
 - mieszaniny zawierające związki manganu (azotan (V) manganu (II), fosforan (V) manganu (II), związki niklu: azotan (V) niklu (II), związki miedzi: azotan (V) miedzi (II) oraz mieszaniny na bazie kwasu ortofosforowego H₃PO₄, wykorzystywane do sporządzania kąpeli fosforanującej oraz aktywujące (m.in. wodorofosforan manganu: MnHPO₄)
 - mieszaniny na bazie kwasów: solnego HCl, ortofosforowego H₃PO₄, siarkowego (VI) H₂SO₄, azotowego (V) HNO₃, wykorzystywane do sporządzania kąpeli trawiącej
 - mieszaniny na bazie związków zawierających metale ciężkie: mangan, tytan, cyrkon, molibden, wykorzystywane do sporządzania kąpeli pasywującej
 - mieszaniny na bazie mydeł potasowych oraz olejów emulgujących z wodą, wykorzystywane do sporządzania kąpeli konserwującej.

Zagrożenia związane ze stosowaniem substancji chemicznych

Wszystkie stosowane mieszaniny chemiczne muszą być odpowiednio zabezpieczone przed dostępem osób postronnych czy też ewentualnym wyciekiem lub awarią związaną z ich uwolnieniem do środowiska pracy. Przykładem może być wyciek niebezpiecznego kwasu solnego, który już

w temperaturze pokojowej tworzy z kropelek kwasu z powietrzem gęstą, żrącą i duszącą parę. Istotne jest, aby mieszaniny były również czytelnie oznaczone, tj. miały nazwę, opisane przeznaczenie oraz odpowiedni znak ostrzegawczy. W tabeli 2. wskazano rodzaje znaków ostrzegawczych, stosowanych przy oznakowaniu substancji i mieszanin chemicznych, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (CLP) [11-13].

Do najczęściej stosowanych substancji w przemyśle fosforanowania manganowego należą:

- a) Kwas solny (HCl) – substancja dostępna w handlu, której zakup obarczony jest regulacjami (sprzedaż wyłącznie dla podmiotów prowadzących działalność gospodarczą lub naukową);

Składniki stwarzające zagrożenie zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Składniki	Klasyfikacja	Stężenie
Kwas solny		
Nr CAS Nr WE Nr Indeksu Numer rejestracji	7647-01-0 231-595-7 017-002-01-X 01-2119484862-27-XXXX	Met. Corr. 1; Skin Corr. 1B; STOT SE 3; H290, H314, H335 Stężenia graniczne: >= 25 %: Skin Corr. 1B, H314; 10 - < 25 %: Skin Irrit. 2, H315; 10 - < 25 %: Eye Irrit. 2, H319; >= 10 %: STOT SE 3, H335; >= 0,1 %: Met. Corr. 1, H290;
		>= 30 - < 50 %

W powietrzu tworzy gęstą mgłę, która jest wynikiem łączenia się oparów chlorowodoru z parą wodną obecną w powietrzu. Techniczny kwas solny o stężeniu 35-38% to substancja żrąca, powodująca bolesne oparzenia.

W odniesieniu do chlorowodoru wartość NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) wynosi 5 mg/m³, a wartość chwilowa NDSch – 10 mg/m³ (rozporządzenie MRPiPS z dnia 12.06.2018). Przy pracy z kwasem solnym wymagany jest ubiór kwasoodporny wykonany z poliestru lub 80% poliestru i 20% bawełny, spełniający wymagania normy EN ISO 13688:2013 oraz EN 13034:2005 + A1:2009. Przy pracy z kwasem solnym należy używać koniecznie ochrony twarzy, zaś z jego stężeniami roztworami – ochrony dróg oddechowych [14].

Tabela 2. Nowe piktogramy zgodnie z rozporządzeniem WE nr 1272/2008
 Table 2. New pictograms in accordance to the WE 1272/2008 ordinance

Piktogram zgodny z rozporządzeniem WE nr 1272/2008	Opis
	Toksyczność ostra, kategoria: 1,2,3
	Substancje działające żrąco na skórę, substancje powodujące poważne uszkodzenia oczu, substancje powodujące korozję metali
	Substancje działające drażniąco na skórę/oczy, substancje działające uczulająco na skórę, toksyczność ostra kategoria 4, substancje o działaniu toksycznym na narządy docelowe, narażenie jednorazowe kategoria 3, substancje stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej kategoria 1.
	Substancje: rakotwórcze ¹ ; mutagenne ² ; działające szkodliwie na rozrodczość, działająco uczulająco na drogi oddechowe, działające toksycznie na narządy docelowe; kategoria 1,2, powodujące zagrożenie spowodowane aspiracją
	Substancje utleniające ³
	Substancje łatwopalne, samoreaktywne ⁴ , pirforyczne ⁵ , organiczne nadtenki, substancje samonagrzewające się, substancje uwalniające gazy w kontakcie z wodą
	Substancje wybuchowe
	Substancje stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego kategoria 1, substancje stwarzające przewlekłe zagrożenie dla środowiska wodnego kategoria 1,2
	Gazy będące pod ciśnieniem

¹ Substancja rakotwórcza – to substancja lub mieszanina kilku substancji powodujących wystąpienie raka lub zwiększających ryzyko zachorowania na raka. Do substancji rakotwórczych zalicza się również te, które w badaniach laboratoryjnych na zwierzętach spowodowały wystąpienie nowotworu. Do czynników rakotwórczych można również zaliczyć substancje, co do których istnieją przesłanki działania rakotwórczego.

² Substancja mutagenna – to substancja lub mieszanina kilku substancji, która wywołuje trwałe zmiany w materiale genetycznym DNA żywych komórek.

³ Substancja utleniająca – substancja, która ma zdolność do utleniania innych substancji redukując się. Przykładem utleniacza mogą być: nadmanganiany (VII), chromiany (VI), chlorany, nadtenki, fluorowce, azotany (V), silne kwasy: siarkowy (VI), azotowy (V).

⁴ Substancja samoreaktywna – niestabilna w warunkach normalnych, mogąca spowodować zapłon lub wybuch.

⁵ Substancja pirforyczna – powoduje samozapłon w kontakcie z tlenem z powietrza. Cecha ta zależy od postaci fizycznej substancji, składu powietrza; jego wilgotności, temperatury. Substancjami szczególnie podatnymi na samozapłon są aerozole i pyły. Przykładem substancji o właściwościach piroforycznych są: pył węglowy, biały fosfor, litowce, wodorki (wodorek sodu NaH).

b) Kwas siarkowy (VI) (H₂SO₄) – substancja, której zakup jest ograniczony w handlu z uwagi na wykorzystywanie go przy produkcji narkotyków (tzw. prekursor). 95% roztwór tego kwasu jest oleistą cieczą, dobrze rozpuszczającą się w wodzie, przy jednoczesnym zagotowaniu się tak przyrządzonej mieszaniny².

Składniki stwarzające zagrożenie zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Składniki	Klasyfikacja	Stężenie
Kwas siarkowy		
Nr CAS	7664-93-9	Met. Corr. 1; Skin Corr. 1A; H290, H314
Nr WE	231-639-5	
Nr Indeksu	016-020-00-8	Stężenia graniczne:
Numer rejestracji	01-2119458838-20-XXXX	>= 15 %: Skin Corr. 1A, H314; 5 - < 15 %: Skin Irrit. 2, H315; 5 - < 15 %: Eye Irrit. 2, H319; >= 1 %: Met. Corr. 1, H290;
		<= 100 %

Pary kwasu siarkowego są wysoce szkodliwe i działają niszcząco na tkanki układu oddechowego. Stężony kwas siarkowy (IV) w kontakcie z materią organiczną zwęglają ją z uwagi na higroskopijny charakter (silnie wiąże wodę). Najwyższe dopuszczalne stężenie kwasu siarkowego (VI) w powietrzu to 0,05 mg/m³. Powłoki ciała w kontakcie z kwasem siarkowym należy zmyć wodą z mydłem lub rozcieńczonym roztworem wodorowęglanu sodu (soda oczyszczona). W przypadku połknięcia nie należy nigdy wywoływać wymiotów, gdyż może to doprowadzić do perforacji (przedziurawienia) układu pokarmowego [13].

c) Kwas fosforowy (H₃PO₄) – roztwór dostępny w handlu ma postać oleistej cieczy i jest przeważnie oferowany jako 80% roztwór wodny. Kwas ma działanie żrące, lecz jest ono wolniejsze od działania kwasu solnego i siarkowego (VI). Kwas ten jest głównym składnikiem kąpieli fosforanującej², stąd też wymagane jest określenie w środowisku pracy jego stężenia. NDS dla kwasu fosforowego ustalono na poziomie 1 mg/m³, a wartość chwilową NDSCz na poziomie 2 mg/m³.

Składniki stwarzające zagrożenie zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Składniki	Klasyfikacja	Stężenie
Kwas fosforowy		
Nr CAS	7664-38-2	Met. Corr. 1; Skin Corr. 1B; H290, H314
Nr WE	231-633-2	
Nr Indeksu	015-011-00-6	Stężenia graniczne:
		>= 25 %: Skin Corr. 1B, H314; 10 - < 25 %: Skin Irrit. 2, H315; 10 - < 25 %: Eye Irrit. 2, H319;
		>= 80 - < 90 %

d) Wodorotlenek sodu (NaOH) – substancja żrąca szeroko stosowana w przemyśle. Wartość NDS w odniesieniu do wodorotlenku sodu wynosi 0,5 mg/m³; wartość chwilowa NDSCz – 1 mg/m³. W kontakcie ze skórą powoduje silne oparzenia, zaś rany są z reguły trudno się goją. Roztwory wodne wodorotlenku sodu są dość ciężkie do zmycia z tego względu, że reagują z tłuszczem skóry tworząc cienką warstwę mydła na jej powierzchni, stąd kontakt z wodorotlenkiem sodu lub potasu sprawia wrażenie obecności śliskiego mydła lub oleju. Powłoki ciała w kontakcie z wodorotlenkiem sodu należy zmyć wodą lub rozcieńczonym roztworem kwasu octowego.

Klasyfikacja wg rozporządzenia WE 1272/2008: H290 (kategoria 1) – substancja powodująca korozję metali, H314 (kategoria 1A) – substancja o działaniu żrącym na skórę oraz uszkodzenia oczu [13].

Składniki stwarzające zagrożenie zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Składniki	Klasyfikacja	Stężenie
Wodorotlenek sodu		
Nr CAS	1310-73-2	Met. Corr. 1; Skin Corr. 1A; H290, H314
Nr WE	215-185-5	
Nr Indeksu	011-002-00-6	
Numer rejestracji	01-2119457892-27-XXXX	
		<= 100 %

e) Azotan (V) niklu (II) (Ni (NO₃)₂) – to substancja o właściwościach higroskopijnych. Sól zielonej barwy, dobrze rozpuszczająca się w wodzie; związek o toksycznych iancerogennych (rakotwórczych) właściwościach. Krótkotrwały kontakt z jego roztworami w zależności od stężenia wywołuje podrażnienia z wystąpieniem reakcji alergicznej. Długotrwały kontakt może

² Rozpuszczanie kwasu siarkowego w wodzie – już niewielka ilość stężonego kwasu siarkowego (VI) dodana do wody powoduje gwałtowny wzrost temperatury sięgający kilkudziesięciu stopni.

prowadzić do wywołania zatrucia. Zabrudzoną skórę należy niezwłocznie zmyć wodą z dodatkiem mydła. W przypadku połknięcia trzeba usta przepłukać wodą i niezwłocznie skontaktować się z lekarzem.

Składniki stwarzające zagrożenie zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Składniki	Klasyfikacja	Stężenie
Diazotan niklu, heksahydrat		
Nr CAS Nr WE	13478-00-7 236-068-5	Ox. Sol. 2; Acute Tox. 4; Skin Irrit. 2; Eye Dam. 1; Resp. Sens. 1; Skin Sens. 1; Muta. 2; Carc. 1A; Repr. 1B; STOT RE 1; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1; H272, H302, H332, H315, H318, H334, H317, H341, H350i, H360D, H372, H400, H410
		<= 100 %

f) Azotan (V) manganu (II) (Mn(NO₃)₂) – substancja wysoce higroskopijna, rozpuszczająca się na powietrzu. W przypadku kontaktu ze skórą występuje uczucie suchości i podrażnienia. Zanieczyszczoną skórę oraz oczy trzeba przemyć sporą ilością wody. Pracę z azotanem manganu należy wykonywać w rękawicach odpornych na działanie tego związku zgodnie z EN 374. Wartość NDS dla manganu i jego związków nieorganicznych (w przeliczeniu na Mn) wynosi dla frakcji wdychalnej – 0,2 mg/m³ oraz dla frakcji respirabilnej 0,05 mg/m³. Brak ustalonej wartości NDSch.

Składniki stwarzające zagrożenie zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Składniki	Klasyfikacja	Stężenie
Diazotan manganu		
Nr CAS Nr WE	10377-66-9 233-828-8	Ox. Sol. 2; Acute Tox. 4; Skin Corr. 1C; STOT RE 2; Aquatic Chronic 3; H272, H302, H314, H373, H412
		>= 50 - < 70 %

g) Wodorofosforan manganu (II) (MnHPO₄) – bezpostaciowa substancja o barwie różowej, słabo rozpuszczalna w wodzie. Substancja wywołująca podrażnienia przy dłuższej ekspozycji. Podejrzewa się działanie rakotwórcze i mutagenne przy wdychaniu. NDS w stosunku do tej substancji w miejscu pracy wynosi 10 mg/m³. Wartość NDS dla manganu i jego związków nieorganicznych (w przeliczeniu na Mn) wynosi dla frakcji wdychalnej – 0,2 mg/m³ oraz 0,05 mg/m³ dla frakcji respirabilnej [13].

h) Pirofosforan tetrasodu (Na₄P₂O₇) – biała bezpostaciowa drażniąca substancja, stosunkowo dobrze rozpuszczalna w wodzie. Wywołuje podrażnienia górnych dróg oddechowych. Brak ustalonych wartości NDS, NDSch.

Składniki stwarzające zagrożenie zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Składniki	Klasyfikacja	Stężenie
Pirofosforan sodu tetrazasadowy		
Nr CAS Nr WE Numer rejestracji	7722-88-5 231-767-1 01-2119489794-17-XXXX	Acute Tox. 4; Eye Dam. 1; H302, H318
		<= 100 %

Opis zwrotów „H”:

H272 – Może intensyfikować pożar; utleniacz
H290 – Może powodować korozję metali
H302 – Działa szkodliwie po połknięciu
H314 – Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu
H315 – Działa drażniąco na skórę
H317 – Może powodować reakcję alergiczną skóry
H318 – Powoduje poważne uszkodzenie oczu
H319 – Działa drażniąco na oczy
H332 – Działa szkodliwie w następstwie wdychania
H334 – Może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania
H335 – Może powodować podrażnienie dróg oddechowych
H373 – Może powodować uszkodzenie narządów <podać wszystkie znane narządy, których to dotyczy> poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane <podać drogę narażenia, jeśli udowodniono, że inne drogi narażenia nie stwarzają zagrożenia>
H412 – Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

W pracy laboranta galwanicznego wyróżnia się kilka typów zagrożeń, wynikających nie tylko z kontaktu z odczynnikami, ale i również z metodyk przeprowadzanych analiz chemicznych. Laborant pobierając próbki do analizy, ma kontakt ze żrącymi cieczami, płuczkami oraz cieczami zawierającymi związki rakotwórcze i mutagenne, oznaczone za pomocą piktogramów (tabela 2.).

Mineralizacja próbek za pomocą kwasów lub buforów odbywa się w naczyńkach wykonanych ze szkła. Najmniejsze pęknięcie często powoduje implozję materiału, stwarzając poważne zagrożenie dla osoby wykonującej czynność analityczną.

Istotnym zagrożeniem w pracy laboranta jest również narażenie na hałas. Urządzenia pracujące w procesie fosforanowania emitują do środowiska pracy hałas, który mimo że nie przekracza normatywnych wartości progowych, może wywołać dyskomfort pracy. Innym ważnym zagrożeniem jest kontakt ze związkami stosowanymi przy oczyszczaniu powstających ścieków. Wśród substancji wtedy stosowanych należy wyróżnić m.in. związki żelaza oraz różnego rodzaju flokulanty. Już niewielka ilość flokulantu w połączeniu z wodą tworzy wysoce lepka ciecz. Dużym niebezpieczeństwem jest sytuacja, w której niewielka ilość flokulantu zostanie wysypana na podłogę. Flokulant w kontakcie z wodą utworzy wówczas bardzo śliską powierzchnię, powodując realne zagrożenie upadku.

Podsumowanie

Praca laboranta przy procesie fosforanowania manganowego należy do grupy prac obarczonych dużym ryzykiem zawodowym, związanym z takimi zagrożeniami, jak ekspozycja na toksyczne i żrące substancje chemiczne. Bezpośredni kontakt z preparatami technologicznymi wymaga dużej ostrożności oraz specjalistycznej wiedzy. Zagrożenia w pracy laboranta galwanicznego to nie tylko te, które wynikają ze stosowanych odczynników chemicznych, ich ilości czy też bezpośredniego kontaktu z nimi, lecz przede wszystkim z postępowania pracownika.

Takie czynności, jak pobór próbek analitycznych do analizy chemicznej, sporządzanie kąpeli procesowych, dobór technologii stwarzają największe realnych możliwości wystąpienia zagrożeń. W celu poprawy stanu bezpieczeństwa pracy laboranta galwanicznego należy wprowadzić szereg technicznych rozwiązań, takich jak np. stosowanie odczynników zamiennych, tj. zastąpienie wysoce toksycznego siarczanu (VI) rtęci (II) przy oznaczaniu chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) mniej szkodliwym siarczanem (VI) srebra lub obniżeniem parametrów technologicznych pracy jak zastosowanie związków miedzi będących zamiennikiem rakotwórczego niklu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Głowczyńska-Woelke K. *Ocena ryzyka zawodowego*. PIP GiP, Warszawa 2009
- [2] Kaczmarek T. *Zarządzanie ryzykiem – ujęcie interdyscyplinarne*. Difin, Warszawa 2010
- [3] Korzeniowski L.F. *Podstawy nauk o bezpieczeństwie. Zarządzanie bezpieczeństwem*. Difin, Warszawa 2012
- [4] Duszczyk J., Siuzdak K., Klimczuk T., Strychalska-Nowak J., Zaleska-Medynska A. *Manganese Phosphatizing Coatings: The Effects of Preparation Conditions on Surface Properties*. *Materials* 2018,11,2585
- [5] Chao-Min W., Han-Chih L., Wen-Ta T. *Effects of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating*. *Surface & Coatings Technology* 2006,201:2994-3001
- [6] Kanani N. *Galvanotechnik*. Carl Hanser Verlag, München 2000
- [7] *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, praca zbiorowa, Philadelphia, American Society for Materials 2000
- [8] Totik Y. *The corrosion behavior of manganese phosphate coatings applied to AISI 4140 steel subjected to different heat treatments*. *Surface & Coatings Technology* 2006,200:2711-2717
- [9] Rausch W. *Die Phosphatierung von Metallen*. Saulgau (Württ), E. G. Leuze Verlag 1988
- [10] Duszczyk J. *Chemia. Analiza jakościowa*. rozpisani.pl, 2016 ISBN 9788394530303
- [11] Dyrektywa UE 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1968 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawodawczych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji chemicznych
- [12] Dyrektywa UE 1999/45/WE z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych
- [13] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (CLP), zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dz.U. WE L 353/2 z 31.12.2008 ze zm.
- [14] Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12.06.2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz.U. z 2018, poz. 1286