

UPOREDNO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE OLOVA U VAZDUHU
RADNE SREDINE METODOM RENDGENSKE FLUORESCENTNE
SPEKTROSKOPIJE I SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM

Ž. Škrbić, B. Ribar, J. Kiurski i J. Janjić
Institut za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta, Novi Sad

Primljeno 21. X. 1988.

Za određivanje koncentracije olova u vazduhu u autoservisnoj radionici »Autovojvodina« u Novom Sadu primijenjene su metode rendgenske fluorescentne spektroskopije i spektrofotometrije. Rendgenski fluorescentni spektrometar baždaren je apliciranjem poznatih koncentracija $Pb(NO_3)_2$ na filter-papir. Vazduh je uzorkovan filtracijom poznatog volumena kroz filter-papir. Nađena koncentracija olova u vazduhu bila je ispod maksimalne dozvoljene koncentracije. U radu su izneseni i rezultati dobiveni spektrofotometrijskom metodom te su nađene razlike od 10 do 30% u odnosu na rezultate dobivene rendgenskom fluorescentnom spektroskopijom.

Problem zaštite čovekove okoline postaje veoma aktuelan u poslednje vreme kada smo svedoci sve češćih zagađenja voda, vazduha i hrane raznim zagađivačima. U akcidentalnim situacijama neophodno je reagovati veoma brzo i izvršiti merenje koncentracija pojedinih toksičnih elemenata i njihovih jedinjenja u raznim uzorcima uzetim iz čovekove okoline. Kao najpogodnija metoda u takvim slučajevima nameće se metoda rendgenske fluorescentne spektroskopije (RFS) zbog brzine kojom se merenje obavlja. U ovom radu su prikazani rezultati merenja koncentracija olova u deset uzoraka vazduha uzetih u autoservisnoj radionici »Autovojvodina« u Novom Sadu i dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima dobijenim primenom spektrofotometrijske metode (SF) na istim uzorcima. Takođe je dat postupak pripreme standarda za kalibraciju uređaja na kome je izvršeno merenje primenom metode RFS.

Mora se istaći da se danas koriste metode i tehnike merenja koje su mnogo osjetljivije od metode RFS, ali zbog navedenih razloga uvođenje ove metode se pokazalo opravdano. U literaturi se ova metoda veoma često spominje (1, 2), ali problem pravljenja standarda ostaje uvek aktuelan i problematičan. Prilikom merenja malih koncentracija olova (kao što je slučaj u uzorcima vazduha), iskazivanje greške merenja je

od posebnog interesa pa smo u ovom radu dali jedan od mogućih načina definisanja greške u metodi RFS.

EKSPERIMENTALNI DEO

Merenje koncentracije olova u uzorcima vazduha metodom RFS je izvršeno na talasno disperzionom uređaju VRA-20 (Carl Zeiss, Jena) uz korišćenje rendgenske cevi sa volframovom anodom pri naponu pobuđivanja 40 kV i struji kroz cev 15 mA. Kristal analizator je LiF(200), a brojanje impulsa je vršeno scintilacionim detektorom (NaJ(Tl)). Intenzitet fluorescentne karakteristične linije olova se merio na $L_{\alpha 12}$ liniji na uglu $33,9^\circ$, dok je fon meren na uglovima $33,2^\circ$ i $34,6^\circ$. Vreme merenja linije i fona je iznosilo 100 s. Intenzitet linije fona i olova meren je i na čistom filter-papiru kako bi se isključilo ili potvrdilo eventualno prisustvo olova u njemu.

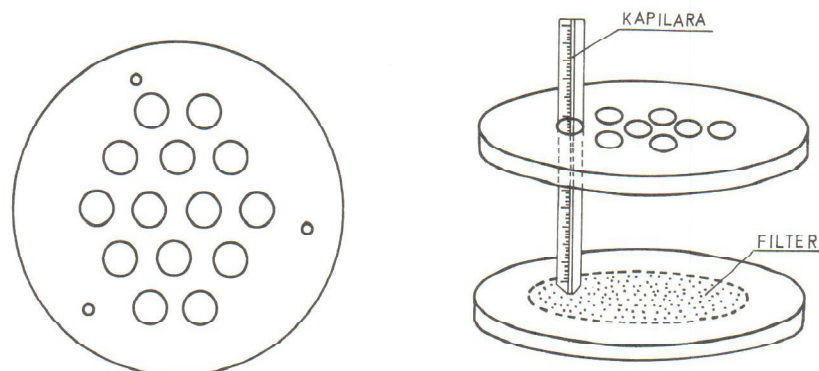
Za uzorkovanje vazduha koristio se filter-papir FILTRAK 338 površinske gustine $8,7 \text{ mg/cm}^2$, koji je sličan Whatmanu 41. Provlačenje vazduha je vršeno preko kružnog filter-papira prečnika 5,5 cm od koga je kasnije isečen uzorak za analizu takođe kružnog oblika prečnika 4 cm jer tako zahteva geometrija postojećeg uređaja za RFS. Razlog ovakvom postupku je taj što se u početku nije znalo da li će papir biti homogeno eksponiran pa je ostavljena mogućnost da se iseče deo koji bi bio homogen. Zapremina provučnog vazduha je merena gasnim meračem protoka firme Rombach sa maksimalnim merljivim protokom od $10 \text{ m}^3/\text{h}$. Standardni kućni usisivač snage 1000 W je poslužio kao pumpa za provlačenje vazduha preko filter-papira. Početni protok se kretao oko 7 L/min/cm^2 što je obezbedilo efikasnost filter-papira oko 97%.

Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije olova u istim uzorcima izvršeno je kolorimetrijskom metodom kompleksiranjem sa ditizonom. Olovo i ditizon u amonijačnom rastvoru cijanida grade kompleks, olovoditizonat, uz pojavu ružičastog obojenja. Fotometriiranje je izvršeno na spektrofotometru SPEKOL-10 (Carl Zeiss, Jena) u vidljivoj oblasti spektra, pri čemu je kao izvor upotrebljena volframova lampa, a fotometriiranje se vrši pomoću difrakcione rešetke kao dela monohromatora.

Priprema standarda i kalibracija uređaja za RFS

Standardi za kalibraciju RF spektrometra su pripremljeni nakapljavanjem vodenog rastvora $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Merck (Darmstadt) (sa garantovanim sadržajem navedenog olovnog jedinjenja od 99,5%) na čist filter-papir prečnika 4 cm (dimenzije iste kao i uzorak koji se analizira). Za pravljenje standarda su pripremljene četiri različite koncentracije rastvora pomoću kojih su napravljene standardi sa površinskim koncentracijama 1,8, 5,1, 10,2 i $20,4 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$.

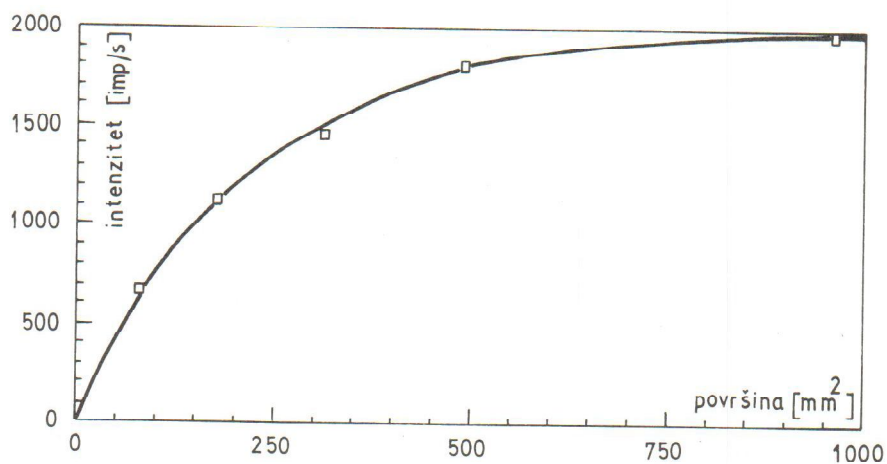
Osnovni problem je kako napraviti pouzdane standarde u smislu homogenosti površinske koncentracije. Pokušaj da se rastvori poznatih koncentracija nanose na filter-papir metodom *Bauma i saradnika* (2) nije se u našem slučaju pokazao efikasnim jer nisu sve kapilare povukle istu zapreminu rastvora, pa je ostao problem tačno definisane površinske koncentracije. Zbog toga se rastvor nanosio na filter-papir kapilarom prečnika 0,4 mm, i to tačku po tačku u iznosu od $5,9 \text{ } \mu\text{l}$ u jednom nanošenju.



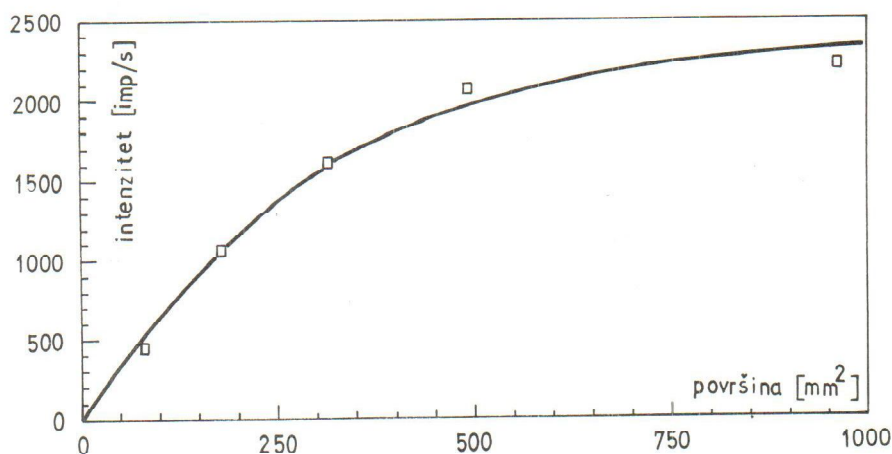
Slika 1. Šematski prikaz matrice za nanošenje rastvora

Da bi rastvor bio ravnomerno nanesen, korišćena je modifikovana metoda *Bauma i saradnika* (2), odnosno matrica za nanošenje je dvodimenziona heksagonalna Braveova rešetka sa 14 otvora koji ravnomerno pokrivaju celu površinu filter-papira.

Šematski prikaz opisane matrice dat je na slici 1. Da bi se proverila homogenost (u smislu površinske koncentracije), snimana je zavisnost intenziteta karakterističnog zračenja linije olova od površine ozračivanja za komercijalni metalurški standard (kod koga se može smatrati da je olovo homogeno raspoređeno) i standarda koji je napravljen opisanim postupkom. Dobijene funkcionalne zavisnosti su prikazane na slikama 2. i 3. Uočava se veoma dobro funkcionalno slaganje pa se može zaključiti da ovako



Slika 2. Zavisnost intenziteta $L_{\alpha 12}$ linije olova od površine ozračivanja za komercijalni metalurški standard



Slika 3. Zavisnost intenziteta $L_{P,12}$ linije olova od površine ozračivanja za standard dobijen nakupljanjem vodenog rastvora $Pb(NO_3)_2$

pripremljeni standardi zadovoljavaju. Matrični efekti se u velikoj meri eliminišu ako se uzme u obzir kriterijum tankog uzorka (3) po kome treba da je vrednost proizvoda $\mu \cdot \rho \cdot d \leq 0,1$, pri čemu je μ maseni koeficijent apsorpcije koji u sebi uključuje i masene koeficijente apsorpcije za primarno i sekundarno zračenje, d debljina uzorka, a ρ gustina uzorka. Uzimajući u obzir ovakvu aproksimaciju može se za odnos intenziteta karakterističnog zračenja i koncentracije ispitivanog elementa uzeti linearna zavisnost oblika:

$$I = k \cdot C \cdot \rho \cdot d \quad /1/$$

gde je k konstanta kalibracije, a proizvod $C \cdot \rho \cdot d$ predstavlja masu elementa po jedinici površine.

Na osnovu izmerenih intenziteta karakterističnih linija olova i površinskih koncentracija određeni su parametri kalibracione krive linearnim metodom najmanjih kvadrata (4) otežinjenim sa greškom pravljenja standarda koja je procenjena na 10%. Na osnovu izračunatih parametara može se za kalibracionu krivu pisati sledeća jednačina:

$$c = 0,042 \cdot I \quad /2/$$

gde je c površinska koncentracija u $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a I neto-odbroj na piku karakteristične linije.

REZULTATI

Na osnovu izračunate kalibracione krive (jednačina 2) određene su površinske koncentracije olova u uzetim uzorcima i nakon toga su preračunate koncentracije olova prisutne u vazduhu na osnovu jednačine

$$C = (c/Q) S \quad /3/$$

pri čemu je c površinska koncentracija izražena u $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, Q zapremina provučenog vazduha u m^3 i S površina filter-papira u cm^2 koja se eksponira. U tabeli 1. dati su rezultati merenja za obe metode. Greška merenja za metodu RFS određena je kao očekivana greška na osnovu regresione analize kalibracione krive (4), dok greška spektrofotometrijske metode iznosi oko 5%.

Tabela 1

Rezultati merenja metodom rendgenske fluorescentne spektroskopije i spektrofotometrijskom metodom

redni broj uzorka	datum uzorkovanja	zapremnina vazduha m^3	c ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	koncentracija Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
				RFS	SF
1.	20. X 87	4,2	$9,3 \pm 0,5$	52 ± 3	61 ± 3
2.	- -	4,4	$6,8 \pm 0,3$	36 ± 2	48 ± 2
3.	- -	5,2	$2,1 \pm 0,2$	10 ± 2	12 ± 1
4.	21. X 87	2,3	$8,1 \pm 0,1$	84 ± 2	111 ± 6
5.	- -	5,0	$6,1 \pm 0,3$	29 ± 2	33 ± 2
6.	- -	3,8	$7,9 \pm 0,4$	49 ± 3	60 ± 3
7.	- -	5,2	$9,0 \pm 0,2$	9 ± 2	7 ± 1
8.	22. X 87	4,7	$6,0 \pm 0,3$	31 ± 1	37 ± 1
9.	- -	5,4	$4,2 \pm 0,2$	19 ± 1	21 ± 1
10.	23. X 87	4,3	$5,5 \pm 0,3$	30 ± 2	34 ± 2

Napomena: prilikom računanja stvarnog sadržaja olova u uzorku u izrazu /3/ za površinu S je uzeta površina filtra kružnog oblika prečnika 5,5 cm, tj. ona koja se eksponira prilikom uzorkovanja vazduha, odnosno preko koje se provuče prikazana zapremina vazduha u tabeli 1.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

U radu su dati rezultati merenja koncentracije olova u vazduhu radne prostorije autoservisne radionice dobijeni pomoću dve metode (RFS i SF). Vidi se da postoje varijacije u dobijenim rezultatima u okviru jedne metode i ona se javlja zato što su uzorci uzimani u različito vreme u toku radnog dana, pa nepostojana mikroklima utiče

na koncentraciju olova, naime prostorija se veoma često spontano provetrava. Dobile vrednosti ukazuju na to da postojeća koncentracija ne prelazi maksimalnu dozvoljenu koja je propisana Službenim listom SFRJ br. 35 od 1971. godine i koja za olovo (dim i prašina) iznosi $0,5 \text{ mg/m}^3$. Uočljiva je i razlika u rezultatima koje daje RFS i SF i ona se kreće u intervalu od 10 do 30%. Smatramo da ovo odstupanje koje nije zanemarljivo ipak može da se prihvati, s obzirom na to da se radi o merenjima malih koncentracija. Postoji sistematsko odstupanje rezultata (SF) ka višim vrednostima, što može da bude posledica prisustva kalaja u atmosferi radne prostorije koji unosi grešku u SF metodu jer prisustvo tog elementa dodatno boji rastvor.

LITERATURA

1. Chessin H, McLaren EH. X-ray spectrometric determination of atmospheric aerosols. *Advances in x-Ray Analysis* 1973;16:165 – 76.
2. Dzubay TG ur. X-ray fluorescence analysis of environmental samples. Ann Arbor Science, Ann Arbor 1977.
3. West NG. X-ray fluorescence spectrometry applied to the analysis of environmental samples. *Trends Anal Chem* 1984;3:199 – 204.
4. Bevington PR. Data reduction and error analysis for the physical sciences. McGraw Hill Book Company:1969.

Summary

COMPARATIVE DETERMINATION OF LEAD CONCENTRATIONS IN THE AIR OF THE WORKING ENVIRONMENT BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY AND THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

The x-ray fluorescence spectroscopy and the spectrophotometric method were used to determine lead concentrations in the air of an auto repair shop. The calibration of the x-ray spectrometer was performed with known concentrations of water solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ on filter paper. Samples were prepared by filtration of measured volumes of air. The lead amounts determined were below the maximum permissible concentrations. The results obtained with the spectrophotometric method are also given showing discrepancies between 10 and 30 per cent if compared with the results of x-ray fluorescence spectroscopy.

Institute of Physics, Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad

HIPOSEKRECIJA SUZA KOD RADNICA NA VIDEOTERMINALU

A. Frković, L. Pavićević i M. Vukelić

Centar za prevenciju, dijagnostiku i ocjenu radne sposobnosti, Dom zdravlja Rijeka

Primljeno 23. XII. 1987.

U toku sveobuhvatnog pregleda radnica zaposlenih na videoterminalima uz obavezan okulistički pregled učinili smo i test ispitivanja sekrecije suza. Ispitivanja su obavljena na tri skupine po 100 radnica, i to prvoj gdje su bile radnice s punim radnim vremenom (8 sati) na terminalu, drugoj radnice s pola ili manje od pola radnog vremena (vrijeme provedeno za terminalom nije bilo manje od 2 sata na dan neprekidno) i trećoj, kontrolnoj, radnice koje borave u prostorijama gdje su videoterminali, ali rade neki drugi službenički posao.

Hiposekrecija je najčešće bila prisutna kod radnica s punim radnim vremenom, i to kod 20% ispitanica. Statistički značajna razlika postoji između prve i druge dvije skupine ispitanica, dok između druge i kontrolne skupine nema značajne razlike.

Zdravstveno stanje radnika zaposlenih na videoterminalu upućuje na to da kao i svaki drugi specifični posao i videoterminal izaziva određene promjene kod zaposlene populacije. S obzirom na to da se posao obavlja sjedeći česte su boli u rukama, vratu, ramenima i leđima, a višesatno svakodnevno sjedenje može dovesti i do deformacije kralježnice. Od niza smetnji najčešće se u vezi s radom na videoterminalu navode smetnje vida, glavobolja, znakovi stresa, promjene na koži, ginekološke smetnje, psihičke smetnje i smetnje sa strane mišića i zglobova (1).

Utjecaj videoterminala na organ vida mogao bi se manifestirati u smislu astenopskih smetnji (2, 3), katarakte (4), miopije (5, 6) te poremećaja akomodacije i konvergencije (7, 8). Pretpostavka koja bi upućivala na to da do oštećenja organa vida dolazi zbog zračenja iz videoterminala nije potvrđena. Izmjerene emisije ionizantnog i neionizantnog (ultravioletnog) zračenja bile su daleko ispod standarda sigurnosti i nisu bile jače od zračenja iz fluorescentnog svjetla, pa se smatra da smetnje sa strane oka proizlaze prvenstveno zbog duge izloženosti radnika svjetlu, refleksiji te blještanju i titranju ekrana (1, 9, 10).