

ODREĐIVANJE DUŠIK-DIOKSIDA U ZRAKU PRIMJENOM PASIVNIH SAKUPLJAČA

R. Pauković

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

(Primljeno 3. XII. 1986)

Razvijena je modifikacija pasivnog sakupljača dušik-dioksida (NO_2) iz zraka na osnovi difuzije. Djelotvornost sakupljača je ocijenjena usporedbom rezultata mjerenja s rezultatima određivanja NO_2 u zraku u istovremeno sakupljenim uzorcima u ispiralice s apsorpcijskom otopinom prostrujavanjem poznatog volumena zraka. Ponovljivost određivanja NO_2 pasivnim sakupljačima ispitana je ponavljanim (21 put) istovremenim izlaganjem 4 ili 5 uređaja atmosferi koja je sadržavala $17\text{--}47 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_2$. Pokazalo se da metoda zadovoljava zahtjeve točnosti i ponovljivosti koji se postavljaju terenskim metodama mjerenja. Sakupljač je lagan i ne treba priključak na struju, pa je prikladan za mjerenje osobne izloženosti.

Još nedavno je pojam onečišćenja zraka, pa prema tome i pojam izloženosti ljudi, bio vezan uz atmosferu radnih prostorija proizvodnih pogona ili uz atmosferu naselja. Posljednjih se godina smatra da bi taj pojam trebalo bitno proširiti budući da ljudi mnogo više vremena provode kod kuće i u prostorijama druge namjene (kavane, trgovine, neproizvodne radne prostorije) gdje također mogu biti izloženi onečišćenom zraku (od pušenja, kuhanja, upotrebe sredstava za čišćenje, ljepila suvremenog namještaja, isparavanja ili trošenja izolacijskih i građevnih materijala) (1), kao i u transportnim sredstvima gdje kao onečišćenja dominiraju ispušni plinovi automobila i prašina raspršena kretanjem vozila.

Ocjenjivanje stvarne izloženosti ljudi nekom onečišćenju zraka trebalo bi prema tome provesti tako da se koncentracije tog onečišćenja mjere u svim prostorima u kojima ljudi borave ili se kroz njih kreću, ili, što bi bilo najispravnije, trebalo bi pratiti osobnu izloženost. Mjerenja teba dakle provoditi istovremeno na mnogo mjesta ili osoba, što isključuje primjenu skupe, teške i glomazne opreme, komplicirane za rukovanje i vezane na električni priključak. Dakle, uređaj koji bi bio prihvatljiv za mjerenje osobne izloženosti ili sakup-

Iljanje velikog broja uzoraka na mnogo mjesta morao bi biti lako prenosiv, jednostavan, jeftin i neovisan o izvoru električne energije, a ujedno bi morao ispunjavati ove uvjete (2):

- sakupljeni uzorak mora biti proporcionalan dozi izloženosti
- mjerenja moraju biti točna i ponovljiva
- uzorak se mora hvatati u zoni disanja
- uređaj smije predstavljati samo minimalnu smetnju normalnom izvršavanju poslova i mora biti jednostavan za rukovanje
- troškovi mjerenja moraju biti prihvatljivi

Postavljene uvjete ispunjavaju takozvani pasivni sakupljači.

Pasivni sakupljači mogu raditi na principu slobodne difuzije ili difuzije kroz polupropusnu membranu (3). Budući da su za ovaj drugi tip potrebne specijalne silikonske folije, koje nam nisu dostupne, ograničit ćemo se na opis sakupljača na principu slobodne difuzije.

Kritični dio pasivnog sakupljača su njegove ulazne karakteristike i izbor sredstva za apsorpciju ili adsorpciju koje efikasno veže kritično plinovito onečišćenje iz zraka. Potrebno je, dakle, pronaći takvo sredstvo koje u svojoj neposrednoj blizini održava koncentraciju onečišćenja koje veže praktički na nuli. Put onečišćenog zraka do sredstva za vezanje onečišćenja mora biti neometan kako bi se štetna tvar prenosila isključivo difuzijom bez utjecaja promjenljive brzine strujanja zraka i turbulencije na uspostavljenu ravnotežu. Zbog toga se sredstvo za vezanje nalazi ili na dnu duge cijevi ili se u slučaju primjene kraće cijevi ispred njega stavljaju zapreke koje umiruju strujanje zraka.

Ukupna količina vezanog onečišćenja ovisi o dužini i promjeru ulaznog otvora, vremenu izloženosti i koeficijentu difuzije plina koji se veže (4).

Prosječna koncentracija onečišćenja u atmosferi u toku razdoblja mjerenja može se izračunati prema formuli:

$$C_1 = \frac{z Q_1}{D_{1,2} A t}$$

gdje je:

- C_1 — koncentracija plina koji difundira (molovi cm^{-3})
- Q_1 — količina plina koji difundira (molovi)
- $D_{1,2}$ — koeficijent difuzije plina 1 kroz plin 2 (zrak) ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- A — površina presjeka stupca difuzije (cm^2)
- z — dužina stupca difuzije (cm)
- t — vrijeme (s)

U nastojanju da omogućimo primjenu pasivnih sakupljača u našoj zemlji, načinjenih od materijala koji nam stoje na raspolaganju, učinili smo nekoliko tipova sakupljača različitih po obliku, principu rada i mediju za apsorpciju.

U ovom radu opisana je izrada pasivnog sakupljača za dušik-dioksid (NO_2) i provjeravanje njegove djelotvornosti. NO_2 smo odabrali zato što je to polu-

tant koji se pojavljuje i u vanjskoj atmosferi i u atmosferi svih vrsta zatvorenih prostora, a nastaje pri svim procesima izgaranja (kotlovnice, motori automobila, plinska kuhala, cigarete itd.), kao i pri nekim proizvodnim procesima.

MATERIJALI I METODE

Prethodna istraživanja

U svijetu se mnogo upotrebljavaju Palmesovi pasivni sakupljači za NO_2 (5) koji se sastoje od plastične cijevi promjera 0,95 cm, dužine 7,1 cm i ravnog dna na kojem se nalaze 3 metalne mrežice impregnirane otopinom trietanolamina (TEA) u acetonu.

U našem slučaju pasivni su se sakupljači sastojali od staklenih cijevi, a kao medij za sakupljanje uzoraka upotrijebili smo filtrir-papir Whatman br. 1 i mrežice od najlona GG 36, GG 42 i GG 50 koje se upotrebljavaju u mlinarskoj industriji, impregnirane vodenom otopinom TEA prema *Alaryu i suradnicima* (6), kakvu smo ranije u laboratoriju upotrebljavali za aktivno sakupljanje NO_2 na filtrir-papiru. Kako je, međutim, takve mrežice i filtre potrebno relativno dugo sušiti, bilo ih je nemoguće, pod našim laboratorijskim uvjetima, sačuvati od kontaminacije, pa smo za impregnaciju primijenili otopinu TEA u acetonu prema *Palmesu* (5) i za mrežice i za filtrir-papire, s time da smo impregnirane mrežice i filtrir-papire samo položili na staničevinu da se ukloni suvišna otopina i smjesta stavljali u držače. Ova tehnika pokazala se dobrom za rad s filtrir-papirima, ali kod mrežica je davala nekonzistentne i često niže rezultate, pa smo se orijentirali na rad s hvatačima u kojim je apsorpcijski medij bio impregnirani filtrir-papir.

Uređaji koji kao hvatači tipa *Palmes* (5) zadovoljavaju uvjet da se površina presjeka prema dužini stupca difuzije odnosi kao 1:10, iziskivali su dugo izlaganje kako bi se sakupila dovoljna količina uzorka za analizu, pa smo se opredijelili za dozimetre koje smo načinili od plastičnih držača za filtre kakvi se inače upotrebljavaju pri aktivnom sakupljanju uzoraka. Na otvoru držača ugradili smo plastičnu mrežicu GG 42, koja treba da ukloni utjecaj strujanja zraka na difuziju budući da je stupac difuzije kratak (2,8 cm). To bi dakako moglo ponešto utjecati na difuziju, pa za takve uređaje treba iz niza rezultata usporednih mjerenja prvo ustanoviti da li je potrebno, a ako jest, onda i izračunati faktor korekcije.

Pri višim koncentracijama amonijaka (NH_3) u zraku prema *Blackeru* (7) koncentracije dokazanog NO_2 niže su od stvarno prisutnih u zraku. Kako su u našem laboratoriju koncentracije NH_3 bile vrlo visoke (400–900 $\mu\text{g m}^{-3}$), pokušali smo njegov utjecaj na rezultate analize ukloniti na taj način da smo mrežice, koje u pasivnim sakupljačima imaju zadaću da uklone utjecaj strujanja okolnog zraka na difuziju, impregnirali sredstvom za apsorpciju NH_3 (8).

Učinak pasivnih sakupljača ocijenjen je u odnosu na rezultate određivanja NO_2 u uzorcima istovremeno sakupljenim aktivnim sakupljačima, tj. prostrujavanjem poznatog volumena zraka kroz ispiralice s otopinom TEA prema *Levaggiu i suradnicima* (9).

Usporedna ocjena pasivnih i aktivnih sakupljača

Pasivni sakupljači sastoje se od plastičnih držača za filtre (Gelman) otvora $\phi = 3,2$ cm (8,042 cm²). Filtrir papiri Whatman br. 1 namoče se u 50%-tnu otopinu TEA u acetonu, nakon 10 minuta polože se na staničevinu da se ukloni višak otopine i stave se u držač koji se do ekspozicije drži zatvoren s obje strane. Mrežice istog promjera kao filtrir-papiri impregniraju se u 3%-tnoj otopini oksalne kiseline u 96%-tnom etanolu, suše u eksikatoru u vakuumu oko jedan sat, ili dok se ne osuše i do upotrebe drže na silikagelu u tamnoj boci s ubrušenim čepom.

Aktivne sakupljače čine ispiralice od 70 mL sa sintrovanim raspršivačem napunjene s 20 ml vodene otopine TEA (15 g TEA + 3 ml butanola nadopunjeno na 1000 mL destiliranom vodom), membranska pumpa za male protoke koji se pomoću kapilare drže na nivou ispod 0,2 L min⁻¹ (0,12 — 0,18 L min⁻¹) i uređaj za baždarenje protoka koji radi na principu putujućeg mjehurića sapunice.

Za uklanjanje NH₃ ispred ispiralica za hvatanje NO₂ primjenjuju se, filtri Whatman br. 1 impregnirani otopinom oksalne kiseline u etanolu na isti način kao mrežice kod pasivnih sakupljača, odnosno ispiralice od 130 mL s centralnom cijevi napunjene s po 30 mL otopine sumporne kiseline (0,1 mL konc. H₂SO₄ u 1000 mL destilirane H₂O).

Sakupljanje uzoraka

U laboratoriju su pripremljeni pasivni sakupljači s impregniranim filtrom za apsorpciju NO₂ i mrežicom za smanjivanje utjecaja strujanja zraka impregniranom oksalnom kiselinom za uklanjanje NH₃. Njih smo na mjestu mjerenja otvorili sa strane suprotne onoj na kojoj se nalazi filtrir-papir i objesili otvorom prema dolje. Ovisno o očekivanoj koncentraciji hvatače smo izlagali 24, 48 ili više sati.

U neposrednoj blizini pasivnih sakupljača bila su postavljena 4 sistema za aktivno sakupljanje uzoraka. U dva sistema NH₃ se uklanjao filtrir-papirima impregniranim oksalnom kiselinom, a u dva sistema ispiralicama s otopinom sumporne kiseline. Iz toga slijedile su dvije serijski spojene ispiralice sa sintrovanim razdjeljivačem i otopinom TEA za hvatanje NO₂, kapilare za regulaciju protoka i membranske pumpe.

Analiza uzoraka

Pasivno sakupljeni uzorci. Izložene filtrir-papire s uzorkom uronili smo u apsorpcijsku otopinu koja se upotrebljava pri aktivnom hvatanju uzoraka u ispiralicama. Nakon jedan sat, što omogućava difuziju uzorka s filtrir-papira u otopinu, uzorak smo analizirali kao i uzorke aktivno hvatanih u vodenim otopinama i odredili ukupnu izloženost. Prema ranije iznesenoj formuli, izračunali smo prosječnu koncentraciju NO₂ u zraku u toku trajanja izlaganja (D_{1,2} za NO₂ iznosi 0,154 cm² s⁻¹).

Aktivno sakupljeni uzorci. Alikvotu od 10 mL uzorka sakupljenih u ispiralicama u otopini trietanolamina dodali smo 1 mL otopine vodik-peroksida (0,2 mL 30%-tnog H₂O₂ u 250 mL destilirane vode), 10 mL fosforne kisele oto-

pine sulfanilamida (10 g sulfanilamida i 25 mL koncentrirane fosforne kiseline nadopunili smo do 500 mL destiliranom vodom) i 1,4 mL otopine NEDA (0,1 g N-1-naftil-etilen-diaminidihidroklorida u 100 mL destilirane vode). Razvijenu boju mjerili smo na spektrofotometru kod 540 nm.

Program pokusa

Sa svakim od četiri sistema aktivnih sakupljača uzoraka sakupljen je istovremeno 21 uzorak zraka u toku 5 tjedana. Istodobno je uz njih izloženo po 5, odnosno u kasnijim pokusima po 4 pasivna sakupljača uzoraka.

REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati usporednih mjerenja pasivnih i aktivnih sakupljača prikazani su na tablici 1, gdje rezultati prikazani u koloni pod nazivom »aktivni« predstavljaju srednje vrijednosti dobivene analizom dušik-dioksida u sva četiri siste-

Tablica 1.

Statistička analiza značajnosti razlike rezultata određivanja NO_2 u uzorcima sakupljenim pasivnim i aktivnim uređajima

Broj pokusa	Pasivni uzorci	Aktivni uzorci	d	d ²
1	23,59	21,11	2,48	6,1504
2	21,02	16,22	4,80	23,0400
3	35,83	25,38	10,45	109,2025
4	30,54	29,00	1,54	2,3716
5	19,60	20,65	-1,05	1,1025
6	27,53	29,90	-2,37	5,6169
7	38,65	33,04	5,61	31,4721
8	39,80	27,70	12,10	146,4100
9	46,40	41,21	5,19	26,9361
10	31,77	21,42	10,35	107,1225
11	21,23	19,57	1,66	2,7556
12	37,96	38,78	-0,82	0,6724
13	34,72	33,62	1,10	1,2100
14	31,54	34,44	-2,90	8,4100
15	29,72	38,27	-9,55	91,2025
16	26,39	25,60	0,79	0,6241
17	20,58	25,26	4,68	21,9024
18	22,03	24,62	-2,59	6,7081
19	26,19	20,63	5,56	30,9136
20	17,46	18,54	-1,08	1,1664
21	21,27	21,52	-0,25	0,0625

\bar{d} 1,73
 S_d 5,4395
 S_d^2 1,1870
t 1,45

ma nakon što je prethodno statistički utvrđeno da koncentracije dušik-dioksida dobivene u sistemu u kojem se amonijak uklanjao impregniranim filtrom pripadaju istoj populaciji rezultata kojoj pripadaju vrijednosti dobivene u sistemu u kojem se amonijak uklanjao u ispiralicama.

U koloni pod nazivom »pasivni« prikazani rezultati predstavljaju srednju vrijednost od 5 paralelno izloženih pasivnih sakupljača, odnosno u kasnijim pokusima od 4 sakupljača što je vidljivo iz tablice 2.

Statistička analiza značajnosti razlike između dva niza uzoraka dana na tablici 1. pokazuje da razlika nije značajna ($t = 1,45$) što znači da se obje metode mogu izmjenično upotrebljavati. Time je ujedno dokazano da za ovaj tip pasivnog sakupljača vrijedi koeficijent difuzije $D_{1,2} = 0,154 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, pa pri izračunavanju rezultata nije potrebno upotrijebiti faktor korekcije.

Rezultati paralelnih mjerenja s 5 odnosno 4 pasivna sakupljača prikazani su na tablici 2. kao srednje vrijednosti, standardne devijacije i koeficijenti varijabilnosti. Za 21 ponavljano mjerenje medijan koeficijenta varijabilnosti iznosi 5,1 (raspon od 2,5 do 13,3%) što je prihvatljivo za terenska mjerenja.

Tablica 2.

Analiza varijabilnosti rezultata NO₂ određenih u 4 ili 5 paralelnih uzoraka sakupljenih pasivnim uređajima

Broj pokusa	N	\bar{x}	s	V ₀ %
1	5	23,59	1,90	8,04
2	5	21,02	0,87	4,14
3	5	35,83	1,66	4,65
4	5	30,54	2,75	9,00
5	5	19,60	0,91	4,62
6	5	27,53	1,37	4,99
7	5	38,65	2,36	6,11
8	5	39,80	2,02	5,07
9	5	46,40	2,95	6,35
10	5	31,77	3,55	11,18
11	5	21,23	0,94	4,43
12	5	37,96	3,03	7,99
13	5	34,72	0,86	2,47
14	5	31,54	1,12	3,56
15	5	29,72	2,68	9,01
16	4	26,39	1,85	7,02
17	4	20,58	1,04	5,04
18	4	22,04	2,12	7,35
19	4	26,19	3,48	13,27
20	4	17,46	1,60	9,16
21	4	21,26	0,94	4,41

raspon: 2,47—13,27

M = 5,1

ZAKLJUČAK

Usporedna mjerenja NO₂ u zraku aktivnim i pasivnim sakupljačima pokazala su da ne postoji statistički značajna razlika između 2 niza uzoraka ($t = 1,45$) i da je ponovljivost rezultata pasivnim sakupljačima vrlo dobra ($V = 2,5—13,3\%$). Prednost pasivnih sakupljača za mjerenje osobne izloženosti i za terenska mjerenja je u jednostavnom, jeftinom i laganom uređaju koji ne smeta u aktivnostima osobu čija se izloženost mjeni, a nije osjetljiv kao ispiralice pri rukovanju na terenu i slanju uzoraka u laboratorij.

ZAHVALA

Zahvaljujem suradnicima Katarini Pondeljak i Vesni Frković na svesrdnoj suradnji pri realizaciji ovih istraživanja.

Literatura

1. Šega, K.: Onečišćenje atmosfere u zatvorenim prostorima. Arh. hig. rada toksikol., 34 (1983) 157—182.
2. Tompkins, F. C. Jr., Goldsmith, R. L.: A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 38 (1977) 371.
3. Namiesnik, J., Gorecki, T., Kozłowski, E.: Passive dosimeters — an approach to atmospheric pollutants analysis. Sci. Total Environ., 38 (1984) 225.
4. Palmes, E. D., Gunnison, A. F.: Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 34 (1973) 78.
5. Palmes, E. D., Gunnison, A. F., Di Mattio, J., Tomczyk, C.: Personal sampler for nitrogen dioxide, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 37 (1976) 570.
6. Alary, J., Bourbon, P., Chovin, P., Delaunay, C., Eslassan, J., Lepert, I. C.: Sur une nouvelle méthode de dosage du dioxyde d'azote présent dans les atmosphères polluées, dérivé de la méthode de Griess-Saltzman. Water, Air and Soil Pollution, 3 (1974) 555.
7. Blacker, J. H.: Triethanolamine for Collecting Nitrogen Dioxide in the TLV Range. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 34 (1973) 390.
8. Šišović, A., Fugaš, M., Gentilizza, M.: Elimination of ammonia interference in acidimetric determination of sulphur dioxide, Environmental Monitoring and Assessment, 2 (1982) 345.
9. Levaggi, D. A., Siu, W., Feldstein, M.: A New Method for Measuring Average 24-hour Nitrogen Dioxide Concentrations in the Atmosphere, J. Air Poll. Control Assoc., 23 (1973) 30.

Summary

MEASURING NITROGEN DIOXIDE IN THE AIR WITH PASSIVE SAMPLERS

A modified passive sampler for collection of nitrogen dioxide (NO₂) from the air based on diffusion was evaluated by simultaneous measurement with active samplers (bubbler with absorbing solution). The reproducibility of NO₂ determination with passive samplers was examined by exposing simultaneously four or five samplers to the atmospheres containing 17—47 $\mu\text{g m}^{-3}$ twenty-one times. Both the accuracy and reproducibility of NO₂ determination satisfied the requirements for field methods. The sampler is lightweight, requires no power supply and is suitable for the assessment of personal exposure to NO₂.

*Institute for Medical Research and
Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication
December 3, 1986*