

# Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala

---

**Kerošević, Maja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:194:568175>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-17**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U RIJECI  
ODJEL ZA FIZIKU**

**Maja Kerošević**

**LEBDEĆE ČESTICE U RADIONICAMA ZA OBRADU  
METALA**

**Diplomski rad**

**Rijeka, 2019.**

**SVEUČILIŠTE U RIJECI  
ODJEL ZA FIZIKU**

**Diplomski studij Fizika  
Smjer: Fizika i znanost o okolišu**

**Maja Kerošević**

**LEBDEĆE ČESTICE U RADIONICAMA ZA OBRADU  
METALA**

**Diplomski rad**

**mentor: doc. dr. sc. Darko Mekterović**

**Rijeka, 2019.**

## ZAHVALE

*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Darku Mekteroviću koji mi je pružio mogućnost za sudjelovanje u istraživanju na temelju kojeg je nastao moj diplomski rad i koje me obogatilo za jedno novo iskustvo u životu. Ujedno se zahvaljujem na svim savjetima i konstruktivnim kritikama koje su me usmjeravale pri pisanju ovog rada.*

*Jedno veliko HVALA asistentici Mariji Čargonji koja je bila uz mene u ovom procesu od početka do kraja te koja mi je uvijek izlazila u susret i pomagala. Hvala na pomoći, vremenu, trudu i potpori koje mi zaista neizmjereno znače.*

*Također, hvala i asistentu Borisu Miški koji nam je spremno izašao u susret i uložio svoje vrijeme u pomoć pri zahtjevnom programiranju.*

*Posebnu zahvalnost iskazujem i svom Karlu na svim savjetima, ohrabrenjima, potpori, a pri tome najviše na ljubavi koja me gurala naprijed.*

*Naposljetku, najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima bez čije ljubavi i potpore ništa ne bi bilo isto. Hvala Vam jer ste moj najveći oslonac u životu!*

## Sažetak

Ovim radom provedeno je istraživanje u svrhu procjene izloženosti radnika teškim metalima prisutnim u lebdećim česticama koje se produciraju na njihovom radnom mjestu. S tim ciljem provelo se uzorkovanje u radionici koja se bavi proizvodnjom i montažom aluminijske bravarije. Uzorkovalo se pomoću optičkog uzorkivača u razdoblju od 29.5.2019. do 16.6.2019. te uz pomoć ciklonskog uzorkivača u razdoblju od 17.6. do 19.6.2019. godine.

Pomoću optičkog uzorkivača dobivene su bročane koncentracije različitih veličina čestica na temelju kojih su određene stope, odnosno brzine depozicije lebdećih čestica. Nakon prvog dijela uzorkovanja provelo se uzorkovanje pomoću ciklonskog uzorkivača na politetrafluoretilenskim filtrima (PTFE). Potom su filtri vagani kako bi se iz razlike masa prije i nakon uzorkovanja odredila masa depozita potrebna za izračun ukupne koncentracije čestica. Nadalje, apsorpcijskom metodom određene su koncentracije crnog ugljika u finoj frakciji lebdećih čestica (udio ugljika koji apsorbira svjetlo).

Kako bi se odredio elementni sastav lebdećih čestica uzorci su analizirani pomoću EDXRF tehnike kojom je dobiven spektar karakterističnih linija. Koristeći program QXAS provedena je kvantitativna analiza kojom su dobivene površinske koncentracije 13 elemenata: S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb.

Ovaj rad predstavlja uvod u opsežnije istraživanje Laboratorija za elementnu mikroanalizu Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci gdje će se određivati elementni sastav na koji XRF nije osjetljiv (npr. Al, Na, Mg, itd.), analizirat će se biološki uzorci (kosa i nokti) radnika kako bi se procijenila izloženost metalima te će se provesti ispitivanje na većem uzorku radionica.

*Ključni pojmovi:* lebdeće čestice, aerodinamički promjer, optički uzorkivač, ciklonski uzorkivač, XRF, apsorpcijska metoda

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. LEBDEĆE ČESTICE .....	2
2.1. Definicija lebdećih čestica.....	2
2.2. Veličina, oblik i frakcije lebdećih čestica.....	3
2.3. Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala.....	4
3. XRF.....	9
3.1. Fizikalni princip rada XRF-a.....	10
3.2. EDXRF spektrometar u LEMA Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci .....	12
3.2.1. Kalibracija XRF sustava.....	14
4. OPTIČKI UZORKIVAČ ČESTICA (OPC) .....	18
5. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
5.1. Uzorkovanje pomoću OPC-a.....	19
5.1.1. Brzina depozicije lebdećih čestica .....	20
5.2. Uzorkovanje pomoću ciklonskog uzorkivača.....	21
5.2.1. Kalibracija protoka.....	23
5.3. Analiza.....	26
6. REZULTATI I DISKUSIJA .....	28
6.1. Brojčane koncentracije lebdećih čestica i razine CO <sub>2</sub> .....	28
6.2. Brzine depozicije lebdećih čestica.....	32
6.3. Koncentracije fine frakcije lebdećih čestica na deponiranim filtrima.....	35
6.4. Koncentracije crnog ugljika u finoj frakciji lebdećih čestica .....	36
6.5. Ukupne koncentracije elemenata u finoj frakciji lebdećih čestica .....	38
6.5.1. Glavni elementi .....	38
6.5.2. Elementi u tragovima .....	43
7. ZAKLJUČAK .....	49
8. LITERATURA .....	50

## 1. UVOD

Lebdeće čestice predstavljaju mješavinu krutih i tekućih čestica prisutnih u zraku kojeg svakodnevno udišemo. Ove sitne čestice smatraju se odgovornim za negativne utjecaje na ljudsko zdravlje, a tako i za brojne ekološke probleme.

Finu frakciju lebdećih čestica čine čestice promjera manjeg od  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) nastale primarno ljudskim aktivnostima koje se smatraju najopasnijima po zdravlje ljudi jer nesmetano ulaze u respiratorni sustav.

Jedan od mogućih izvora emisije lebdećih čestica predstavljaju radionice za obradu metala u kojima veličina, koncentracija i elementni sastav čestica najviše ovise o materijalu koji se obrađuje (čelik, aluminij, željezo,...) i o tehnici obrade (varenje, rezanje, brušenje, tokarenje,...).

U ovom radu elementni sastav lebdećih čestica određuje se pomoću XRF tehnike koja se temelji na pobuđivanju atoma ispitivanog uzorka rendgenskim zrakama, a kao rezultat takve metode dobiva se spektar iz kojeg se mogu dobiti sve potrebne informacije o analiziranom uzorku. Osim elementnog sastava dobivenog kvalitativnom metodom, korisno je provesti i kvantitativnu analizu kojom se određuju površinske koncentracije elemenata prisutnih u uzorku.

Štoviše, brojčane koncentracije čestica različitog promjera mogu se na jednostavan način odrediti pomoću digitalnog optičkog brojača čestica, odnosno optičkog uzorkivača koji radi na principu raspršenja laserske svjetlosti na česticama onečišćenja. Takav način detekcije omogućava nedestruktivnu, brzu i jeftinu primjenu.

## 2. LEBDEĆE ČESTICE

### 2.1. Definicija lebdećih čestica

Prema definiciji, lebdeće čestice su smjesa krutih ili tekućih čestica suspendiranih u zraku. Lebdeće čestice se često nazivaju aerosolima iako strogo govoreći pojam aerosol uključuje lebdeće čestice i plin u kojem su suspendirane dok se lebdeće čestice promatraju kao zasebna cjelina koja ne uključuje medij u kojem su dispergirane. Lebdeće čestice su uvijek prisutne u atmosferi, ali im koncentracije izuzetno variraju zbog relativno kratkog vremena zadržavanja u atmosferi (nekoliko sati do nekoliko tjedana) i zbog velikog broja različitih izvora emisije [1].

Lebdeće čestice mogu se klasificirati prema izvoru emisije kao prirodne i antropogene. Najzastupljenije su čestice nastale prirodnim procesima, oko 90% lebdećih čestica nastaje emisijom iz oceana, tla, pustinja, vulkana, požara i vegetacije (npr. kristalići morske soli, pustinjska prašina, dim, pepeo, vulkanske čestice, itd.). Vulkanskim erupcijama stvaraju se velike količine pepela, sumporovog dioksida i drugih plinova čijim reakcijama nastaju sulfati koji se također ubrajaju u lebdeće čestice prirodnog porijekla. Štoviše, prirodno emitirane čestice mogu nastati i u reakcijama tvari iz zraka i plina kojeg otpuštaju neke biljke. Ipak, najzastupljenije lebdeće čestice prirodnog porijekla su morska sol i prašina koje se emitiraju u velikim količinama iz oceana, odnosno iz pustinja [2].

Najvećim izvorom antropogenih lebdećih čestica tj. onih koje su nastale ljudskim djelovanjem smatra se izgaranje fosilnih i biogoriva te šumski požari uzrokovani ljudskim aktivnostima. Emisiji čestica nastalih ljudskim aktivnostima također doprinose industrija, promet, uporaba cigareta, štednjaka, svijeća i ostale ljudske aktivnosti [1], [3].

Sastav lebdećih čestica određen je izvorom emisije. Glavne komponente atmosferskih lebdećih čestica čine sulfati, nitrati, amonijak, kloridi, crni ugljik, organski ugljik, voda i materijali koji grade Zemljinu koru. Prirodno emitirane lebdeće čestice primarno se sastoje od biogenih tvari, morske soli i tvari koje ulaze u sastav Zemljine kore dok su lebdeće čestice iz antropogenih izvora sačinjene od crnog ugljika, organskog ugljika te anorganskih tvari (nitrata, sulfata, amonijaka i vode) [4].

Crne i tamne lebdeće čestice poput crnog ugljika i prašine imaju sposobnost apsorpcije Sunčeve svjetlosti čime zagrijavaju Zemlju dok svijetle i bijele čestice raspršuju Sunčevu svjetlost natrag



u svemir (npr. morska sol, sulfati, nitrati) čime se smanjuje količina upadnog Sunčevog zračenja, a time se cijeli klimatski sustav Zemlje hladi [3].

Osim prema izvorima emisije lebdeće čestice se klasificiraju i prema načinu emisije kao primarne i sekundarne. Primarne lebdeće čestice se direktno emitiraju u atmosferu kao samostalne čestice dok to nije slučaj kod sekundarnih čestica koje nastaju kemijskim reakcijama plinova u atmosferi. Primarne i sekundarne lebdeće čestice mogu biti ujedno i prirodnog i antropogenog porijekla. U sekundarne lebdeće čestice ubrajaju se sulfati, nitrati, amonijak i hlapljivi organski spojevi dok u primarne spadaju pustinjska prašina, morska sol, dim, crni i organski ugljik iz fosilnih goriva, industrijska prašina, itd. [1], [3].

## **2.2. Veličina, oblik i frakcije lebdećih čestica**

Veličina čestica je važan parametar pri određivanju čestičnih svojstava i čestičnog ponašanja. U prirodi se vrlo rijetko može pronaći primjer gdje su sve lebdeće čestice jednakih dimenzija. Takav slučaj naziva se monodisperznim. Općenito, u polidisperznom slučaju čestice su različitih veličina [4].

Većina lebdećih čestica nije vidljiva „golim“ okom budući da su im veličine mikroskopske u rasponu od 0,001  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ , ali možemo ih lako vidjeti uslijed njihovog kolektivnog djelovanja ako im je koncentracija dovoljno velika. Na primjer, sumaglica je pojava koja smanjuje vidljivost i koju možemo vidjeti jer predstavlja skup lebdećih čestica koje međudjeluju sa Sunčevim zračenjem. Prašina iz Sahare je još jedan primjer kolektivnog efekta lebdećih čestica koje se u velikim količinama talože na Zemljinoj površini. Osim kolektivnog djelovanja u atmosferi one najmanje čestice mogu se vidjeti i pomoću elektronskog mikroskopa [1], [4].

Ukoliko su čestice sfernog oblika za opisivanje veličine koristi se vlastiti promjer čestica. Međutim, u prirodi su lebdeće čestice gotovo uvijek nepravilnog oblika pa se za opisivanje njihove veličine koriste neki drugi parametri od kojih se pri istraživanju aerosola najviše koristi aerodinamički promjer. To je promjer kugle sfernog oblika i gustoće 1  $\text{g}/\text{cm}^3$  koja pri standardnim uvjetima ima istu ravnotežnu brzinu kao i čestica aerosola [4].

Veličina lebdećih čestica je važna jer se s obzirom na njihovu veličinu može procijeniti iznos konstantne brzine kojom se kreću kroz atmosferu (terminalna brzina). Veće čestice postižu veću terminalnu brzinu od sitnijih. No, one sitnije čestice promjera 0,1-1  $\mu\text{m}$  bolje raspršuju Sunčevu svjetlost od krupnijih. Veličina čestica je važna i pri procjeni utjecaja na zdravlje ljudi. Iako je raznim epidemiološkim studijama utvrđena povezanost između čestica i štetnog utjecaja na zdravlje, ona još uvijek nije dovoljno istražena. Smatra se da su ljudi koji žive u urbanim i industrijskim sredinama izloženi većem riziku od bolesti poput raka te bolesti povezanih s kardiovaskularnim i respiratornim sustavom. Utvrđeno je da najveće čestice ostaju u gornjem dijelu respiratornog sustava dok najsitnije čestice uspješno prodiru u alveole pluća [4].

U zdravstvenim studijama, čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 0,1  $\mu\text{m}$  čine ultrafinu frakciju lebdećih čestica ( $\text{PM}_{0,1}$ ). Ultrafina frakcija sadržana je u finoj frakciji aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ), dok su ultrafina i fina frakcija sadržane u gruboj frakciji čestica aerodinamičkog promjera manjeg od 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ). Čestice iz antropogenih izvora su tipično sitnije od čestica nastalih prirodnim procesima i one se svrstavaju u finu i ultrafinu frakciju lebdećih čestica ( $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_{0,1}$ ). Čestice nastale emisijom iz prirodnih izvora pripadaju frakcijama  $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_{2,5-10}$  jer im se veličine kreću od 1 do 100  $\mu\text{m}$ . No, čestice promjera većeg od 10  $\mu\text{m}$  nemaju velik utjecaj na klimu i na čovjeka jer su teže pa se zbog toga brže istalože. Stoga se 10  $\mu\text{m}$  uzima kao gornja granica promjera prirodno nastalih čestica [4].

Unatoč njihovoj maloj veličini, lebdeće čestice posebno one nastale ljudskim aktivnostima, imaju veliki utjecaj na zdravlje i na klimu te predstavljaju „srž“ ekoloških problem kao što su globalno zatopljenje, fotokemijski smog, uništenje stratosferskog ozona i smanjenje kvalitete zraka [4].

### **2.3. Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala**

Poznato je da su različite ljudske aktivnosti odgovorne za velike emisije lebdećih čestica u atmosferi, međutim lebdeće čestice se mogu producirati i u zatvorenim prostorima u kojim ljudi svakodnevno borave. Jedan od bitnih izvora lebdećih čestica su metalne radionice u kojima se procesima varenja, rezanja, brušenja i tokarenja emitiraju čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5  $\mu\text{m}$ . Takve čestice nesmetano ulaze u respiratorni sustav čime znatno doprinose zdravstvenim problemima.

Kako bi se procijenila izloženost i utjecaj lebdećih čestica na zdravlje ljudi koji svakodnevno obavljaju poslove vezane uz obradu metala provedene su razne epidemiološke studije. Tim istraživanjima utvrđeno je da su radnici čiji su poslovi primarno vezani uz procese obrade metala pokazali veliku podložnost respiratornim problemima kao što su bronhitis, sideroza pluća i astma, a ujedno su izloženi i većem riziku od raka pluća [5].

Kemijska svojstva lebdećih čestica nastalih varenjem i ostalim procesima obrade metala poprilično su kompleksna jer takve čestice obično predstavljaju mješavinu raznih metala poput željeza, mangana, nikla, kroma, olova, itd. [5].

Različiti metali prisutni u sastavu lebdećih čestica odgovorni su za negativne efekte čestica na zdravlje ljudi. Naime, željezo je prevladavajuća komponenta lebdećih čestica nastalih procesima zavarivanja i ukoliko postoji prevelika i prečesta izloženost radnika može doći do iritacije sluznice nosa, grla i pluća, a u nekim slučajevima i do bolesti poznate kao sideroza pluća [5], [6].

Metali poput kroma i nikla obično se emitiraju prilikom zavarivanja s elektrodama od nehrđajućeg čelika i pripadaju skupini kancerogenih elemenata. Nadalje, mangan je element prisutan u čeličnim legurama koji djeluje kao neurotoksin, odnosno kao tvar koja čak i u malim količinama štetno djeluje na živčani sustav [5].

Jedan od elemenata emitiranih prilikom obrade metala je i cink koji se obično koristi pri proizvodnji mjedi, galvaniziranih metala i raznih legura. Izloženost prevelikim koncentracijama cinka može dovesti do stanja „metalne“ groznice koja se značajno ne razlikuje od obične gripe, štoviše takve simptome mogu uzrokovati i prevelike koncentracije bakra koji se emitira obradom bakrenih legura ili materijala za prekrivanje koji sadrže bakar [5], [6].

Pri procesima varenja legura olova, mjedi, bronce ili čelika te rezanja metala prekrivenih bojom koja u svom sastavu sadrži olovo dolazi do emisije čestica olova. Velike koncentracije olova mogu dovesti do trovanja te do oštećenja središnjeg živčanog sustava i oštećenja kardiovaskularnog sustava ili do oštećenja bubrega i mišića [5], [6].

Antonini i suradnici [5] proveli su istraživanje na štakorima pri kojem su koristili elektrode za varenje od nehrđajućeg čelika i od ugljičnog (nelegiranog) čelika. Pri procesu varenja s elektrodama od nehrđajućeg čelika emitirane su lebdeće čestice primarno sastavljene od nikla i kroma dok su prilikom zavarivanja s elektrodama od ugljičnog čelika emitirane čestice uglavnom

sastavljene od željeza. U prvom slučaju, znatne koncentracije nikla i kroma uzrokovale su upale i ozljede pluća kod štakora te su se u plućima zadržavale duže od željeza emitiranog u drugom slučaju.

Institucija za sigurnost i zdravlje na radnom mjestu u Kanadi provela je istraživanje o mogućem utjecaju ventilacije na koncentracije lebdećih čestica emitiranih u radionicama koje koriste različite tehnike varenja. U istraživanje je bilo uključeno 8 metalnih radionica i ukupno 42 radnika. Utvrđeno je da je granična vrijednost koncentracije mangana u  $PM_{10}$  propisana u Kanadi ( $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) prekoračena kod 60 % radnika dok je granična vrijednost koncentracije željeza u  $PM_{10}$  ( $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) prekoračena kod 19 % radnika. Dva radnika koji su sudjelovali u testiranju i koji su bili najizloženiji česticama mangana radili su u različitim radionicama gdje u jednoj uopće nije bilo ventilacije, a druga je bila skućena s općom ventilacijom bez lokalnog odsisa. Na ovu temu, provedeno je i istraživanje u jednoj američkoj školi koja obučava radnike za rad s raznim metalima poput aluminija, željeza i slično. Istraživanje je pokazalo da se pri korištenju ventilacije ukupne koncentracije lebdećih čestica kreću od 3 do  $13 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  dok u slučaju ugašene ventilacije koncentracije čestica dostižu vrijednost od  $60 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  [6].

U Hrvatskoj je provedeno preliminarno istraživanje u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci kojim su se prikupljali uzorci fine frakcije lebdećih čestica ( $PM_{2,5}$ ) u jednoj radionici koja se pretežno bavi zavarivanjem i rezanjem metala. Pomoću XRF tehnike provedena je elementna analiza fine frakcije kojom su dobivene koncentracije teških metala: Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn i Pb. Analizom je utvrđeno da su koncentracije detektiranih metala znatno povišene tijekom radne aktivnosti i to do 20 puta u odnosu na koncentracije izvan radnog vremena. Štoviše, dobivene koncentracije uspoređene su s prosječnim dnevnim koncentracijama metala emitiranih u centru grada Rijeke te je utvrđeno kako su prosječne koncentracije metala u radionici od 51 do 5748 puta veće od izmjerenih u središtu grada [7].

Zakon o zaštiti na radu u Hrvatskoj propisuje Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima. Ovim pravilnikom su utvrđene granične vrijednosti izloženosti (GVI) i kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti (KGVI) za teške metale emitirane pri radnim procesima [8].

U tablici 1 prikazane su granice izloženosti za ukupnu inhalabilnu prašinu (U) i granice izloženosti za respirabilnu prašinu (R) te kratkotrajne granične koncentracije propisane za određene elemente u Hrvatskoj [8].

*Tablica 1 Granične vrijednosti izloženosti za ukupnu i respirabilnu prašinu te kratkotrajne granične vrijednosti za teške metale propisane zakonom u Republici Hrvatskoj.*

<b>ELEMENT/ KEMIJSKI SPOJ</b>	<b>GVI (U) / mg·m<sup>-3</sup></b>	<b>GVI (R) / mg·m<sup>-3</sup></b>	<b>KGVI / mg·m<sup>-3</sup></b>
Al	10	4	
Si	10	4	
TiO <sub>2</sub>	10	4	
Cr	2		
Mn	0,5		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	4	
Co	0,1		
Ni	0,5		
Cu	1		2
ZnO	5		10
Pb	0,15		

Inhalabilne čestice (PM<sub>10</sub>) su sve one čestice koje se mogu udahnuti kroz nos ili usta i koje se zadržavaju u gornjem dišnom sustavu. Za razliku od inhalabilnih, respirabilne čestice (PM<sub>2,5</sub>) mogu prodrijeti do pluća i ući u krvotok. Dopusnene granične vrijednosti za inhalabilne čestice teških metala ili njihovih spojeva variraju između 0,1 i 10 mg·m<sup>-3</sup> dok su granične vrijednosti za respirabilne čestice propisane samo za neke elemente (spojeve) poput Al, Si, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti je ona koncentracija kojoj čovjek smije biti izložen najviše 15 minuta, ali ne više od 4 puta na dan kako ne bi došlo do negativnih posljedica na zdravlje. U slučaju kemijskih spojeva (elemenata) poput ZnO i Cu kratkotrajna granična vrijednost iznosi 10 mg·m<sup>-3</sup>, odnosno 2 mg·m<sup>-3</sup>.

Prosječne koncentracije grube frakcije lebdećih čestica ( $PM_{10}$ ) u pješčanoj oluji iznose oko  $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  što znači da se Pravilnikom o graničnim vrijednostima u Republici Hrvatskoj propisuju radni uvjeti u kojima radnici smiju biti izloženi koncentracijama koje su za neke metale i do 2 puta veće od koncentracije čestica produciranih tijekom pješčane oluje [9]. Drugim riječima, procjena utjecaja lebdećih čestica na radnike čija su zanimanja povezana s njihovom produkcijom nije dovoljno istražena zbog čega su regulativom u Republici Hrvatskoj dopuštene i propisane izrazito velike koncentracije metala prisutnih u lebdećim česticama. U svijetu su provedena neka istraživanja na tu temu od koji su neka i spomenuta u ovom odlomku no u Hrvatskoj je do sad provedeno tek jedno preliminarno istraživanje također navedeno u ovom odlomku na temelju kojeg su u radnoj atmosferi procijenjene koncentracije koje bi potencijalno mogle imati značajan utjecaj na ljudsko zdravlje.

### 3. XRF

XRF (eng. *X-ray fluorescence*) je akronim za fluorescenciju x-zraka, proces u kojem dolazi do emisije sekundarnih (fluorescentnih) x-zraka iz uzorka pobuđivanog primarnim rendgenskim ili  $\gamma$ -zrakama. Svaki kemijski element emitira točno određeno fluorescentno zračenje diskretnih energija, karakterističnih za svaki element („*fingerprint*“) zbog čega se ova nedestruktivna analitička metoda koristi pri određivanju elementnog sastava lebdećih čestica i ostalih uzoraka (kvalitativna analiza) te površinske koncentracije prisutnih elemenata (kvantitativna analiza) [10].

Osnovni dijelovi svakog XRF spektrometra su izvor zračenja, nosač uzorka i sustav detekcije. Izvor emitira primarno zračenje koje upada na uzorak, a detektor mjeri zračenje emitirano iz uzorka. U većini slučajeva kao izvor zračenja koriste se rendgenske cijevi iako su alternativne opcije radioaktivni izvori te sinkrotroni. Nadalje, postoje dva osnovna tipa XRF spektrometara: energijsko-disperzivni (eng. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) i valno-disperzivni spektrometar (eng. *wavelength dispersive X-ray spectroscopy*). Kod energijsko-disperzivnih sustava najčešće se koriste poluvodički SDD (eng. *silicon drift detector*) detektori dok se kod valno-disperzivnih spektrometara najviše upotrebljavaju plinski i scintilacijski detektori. Svaki detektor stvara električni signal u trenutku kada karakteristično zračenje stigne do detektora. Amplituda ili visina električnog signala proporcionalna je energiji karakterističnog zračenja. Dobiveni signal se pojačava i digitalizira te se potom šalje u multikanalni analizator iz kojeg se dobiva energijski spektar [10], [11].

Brojne su prednosti XRF metode poput nedestruktivnosti, mogućnosti istovremenog detektiranja gotovo svih elemenata u uzorku, osjetljivosti koja podrazumijeva mogućnost detektiranja glavnih elemenata, elemenata u tragovima, ali i malih onečišćenja. Ova metoda smatra se relativno brzom jer mjerenje može trajati svega nekoliko minuta (od 5 do 60 min) što prvenstveno ovisi o broju elemenata koje je potrebno odrediti. Velika prednost je što se pomoću XRF-a mogu analizirati raznovrsni uzorci: kruti, tekući i uzorci u prahu koji zahtijevaju minimalnu ili gotovu nikakvu pripremu. Osim toga ovom metodom mogu se odrediti i vrlo niske koncentracije (u ppm) sadržane na uzorku relativno male površine (promjer od 1  $\mu\text{m}$ ) [12].

Zbog velikog broja pozitivnih karakteristika XRF tehnika primjenjuje se u različitim granama znanosti i u širokom spektru područja kao što su industrija hrane, plastike, lijekova, metala, goriva, poluvodiča, mikroelektronike, itd. [12].

Iako ova analitička metoda posjeduje brojne prednosti, postoje i određeni nedostaci. Ovom tehnikom se ne mogu dobiti informacije o organskim uzorcima nego se koristi samo pri analizi uzoraka koji su anorganskog podrijetla. Štoviše, XRF metoda ne služi za analizu molekula nego za detekciju pojedinih kemijskih elemenata [12].

### 3.1. Fizikalni princip rada XRF-a

X-zrakama nazivaju se elektromagnetni valovi odgovarajućih valnih duljina, odnosno snopovi fotona odgovarajućih energija. Valne duljine x-zraka u elektromagnetskom spektru poprimaju vrijednosti od 0,01 do 10 nm, a odgovarajuće energije od 0,125 do 125 keV što znači da se x-zrake nalaze u području elektromagnetnog zračenja između  $\gamma$ -zraka i ultraljubičastog zračenja [10].

Moguća su tri različita načina interakcije rendgenskih zraka s materijom: transmisija, apsorpcija i raspršenje zračenja. Transmisija je proces koji se događa kada snop fotona nesmetano prolazi kroz uzorak. Međutim, dio zračenja se apsorbira pri čemu se emitira fluorescentno zračenje, a dio se i raspršuje na uzorku. Ako pri raspršenju energija zračenja ostaje ista radi se o Rayleighovom raspršenju, a u slučaju da zračenje gubi energiju radi se o Comptonovom raspršenju. Procesi interakcije rendgenskih zraka s materijom ovise o debljini, gustoći i sastavu materijala te o energiji upadnog zračenja [10].

Prilikom pobuđivanja atoma uzorka primarnim x-zrakama čija je energija veća od energije vezanja elektrona u atomu dolazi do izbacivanja elektrona iz unutarnjih ljuski (najčešće K ili L). Pri tome se na mjestu „izbačenih“ elektrona stvaraju šupljine te se atom nalazi u nestabilnom pobuđenom stanju. Budući da se atom želi što prije vratiti u stabilno stanje i očuvati prvobitnu elektronsku konfiguraciju, šupljine se gotovo odmah popunjavaju elektronima iz vanjskih ljuski, a kao rezultat dolazi do emisije karakterističnog fluorescentnog zračenja, tj. do emisije sekundarnih x-zraka što se u spektru detektira kao linija [10], [11].

Što su elektroni udaljeniji od jezgre potencijalne energije su im veće, a energije vezanja manje (npr. elektroni u L-ljusci imaju veće potencijalne energije i manje energije vezanja od elektrona u K-ljusci). Stoga, pri prijelazu iz viših u niža energetska stanja, odnosno pri emisiji karakterističnog zračenja elektroni gube dio energije koji je ekvivalentan razlici energija između dva energijska nivoa tj. između dvije ljuske. Udaljenost između dvije elektronske ljuske određuje razliku energija



između njih i svojstvena je svakom kemijskom elementu. Dakle, detektirane energije fluorescentnog zračenja specifične su za svaki element prisutan u uzorku [10], [11].

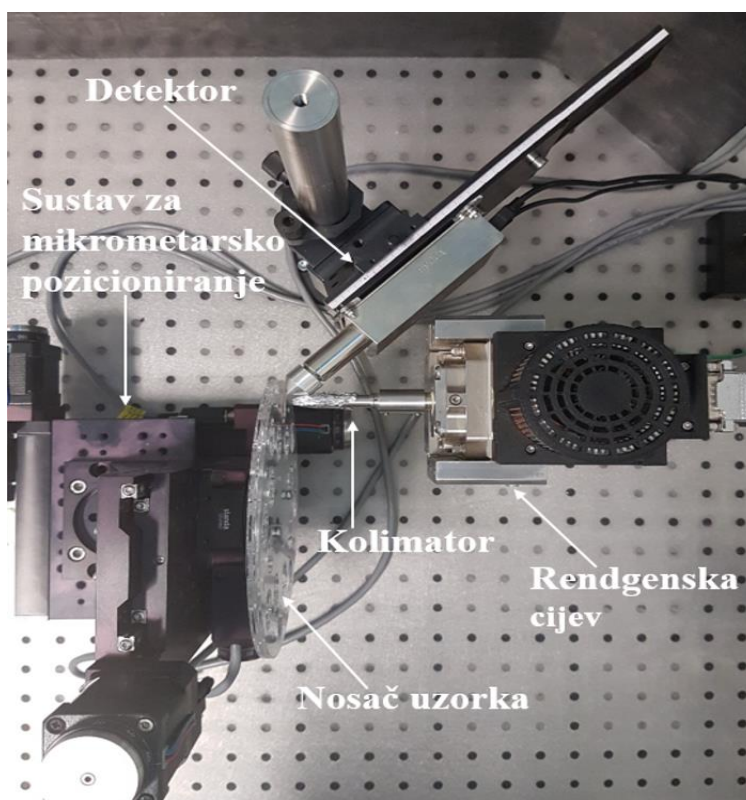
Fluorescencija je veća što je upadno zračenje više apsorbirano u uzorku. Apsorpcija se povećava sa smanjenjem energije upadnog zračenja te s povećanjem duljine puta kojeg zračenje prolazi, gustoće uzorka i atomskog broja elemenata prisutnih u površinskom sloju uzorka [10].

Osim pojave primarne fluorescencije koja se događa prilikom prelaska elektrona iz vanjske ljuske na mjesto šupljine u unutarnjoj ljusci, višak energije može se prenesti na emisiju drugog elektrona u atomu (Augerov elektron). Izbacivanjem drugog elektrona iz neke od vanjskih ljuski, atom se nalazi u dvostruko ioniziranom pobuđenom stanju. Emisija Augerovog elektrona i fluorescencija kompetitivni su procesi i vjerojatnost njihova pojavljivanja ovisi o atomskom broju kemijskog elementa. Zbog čega se fluorescencija češće događa kod elemenata s većim atomskim brojem dok je veća vjerojatnost emisije Augerovog elektrona kod elemenata s manjim atomskim brojem [11].

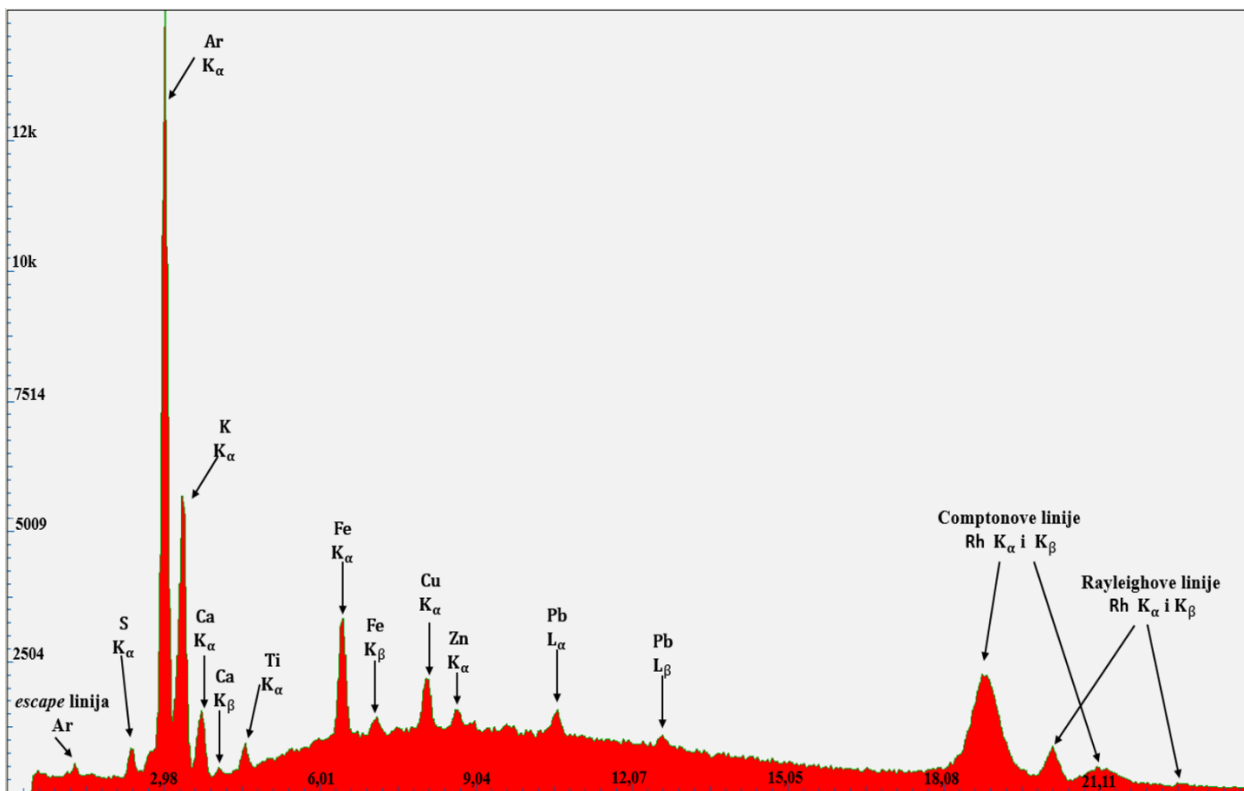
Ponekad emitirano karakteristično X-zračenje može uzrokovati i izbacivanje elektrona iz atoma drugih elemenata što je poznato kao proces sekundarne fluorescencije. Tijekom analize spektrometar mjeri sumu primarne i sekundarne fluorescencije te je nemoguće razlikovati njihove doprinose. Doprinos sekundarne fluorescencije ukupnoj emisiji karakterističnog zračenja može biti značajan i iznosi oko 20 %. Štoviše, moguća je i pojava tercijarne fluorescencije, ali i one viših redova [10].

### 3.2. EDXRF spektrometar u LEMA Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci

Ekperimentalni postav EDXRF spektrometra nalazi se u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu (LEMA) Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci okružen zrakom i zaštićen olovnim pregradama. Spektrometar korišten pri analizi u ovom radu sastoji se od rendgenske cijevi s anodom od Rh za čiji su rad korišteni napon od 50 kV i struja od 1 mA, kolimatora promjera 2 mm postavljenog okomito na uzorak, nosača uzorka, sustava za mikrometarsko pozicioniranje uzorka, silicijevog driftnog detektora postavljenog pod kutem od  $45^\circ$  u odnosu na uzorak i višekanalnog analizatora. Rendgenska cijev u ovom eksperimentalnom postavu prekrivena je slojem aluminijske folije kako bi se uklonile L linije rodija i kako bi se smanjili pozadinski signali u spektru. Da bi se izbjegle nehomogenosti uzorka, prilikom analize ozračuje se površina filtra od  $8 \times 8 \text{ mm}^2$ . Kao rezultat XRF analize dobiva se spektar pomoću kojeg se određuje elementni sastav uzorka (kvalitativna analiza) na temelju kojeg se daljnjom analizom mogu odrediti površinske koncentracije elemenata prisutnih u uzorku (kvantitativna analiza).



Slika 3.1 Eksperimentalni postav za XRF.



Slika 3.2 Primjer spektra dobivenog XRF tehnikom.

Na slici 3.2 prikazan je primjer energijskog spektra dobivenog XRF tehnikom pomoću kojeg se može odrediti elementni sastav uzorka. Na x-osi spektra nalazi se energija u keV, a na y-osi broj događaja na određenoj energiji. Na točno određenim energijama nalaze se spektralne linije odgovarajućih kemijskih elemenata. U danom spektru prisutni su elementi poput: Ar, S, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Pb i Rh gdje su jasno vidljive  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$  linije navedenih elemenata te  $L_{\alpha}$  i  $L_{\beta}$  linije u slučaju olova. Elementi poput olova koji imaju veliki atomski broj  $Z$  daju samo L linije u spektru jer se K linije nalaze na jako velikim energijama na kojima je osjetljivost detektora premala.

Obično su energije  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$  linija jako bliske što je u spektru vidljivo za Ca i Fe, međutim u spektru postoje  $K_{\beta}$  linije i ostalih detektiranih elemenata (S, Ar, K, Ti, Cu i Zn) koje nije moguće jednostavno odrediti zbog preklapanja sa spektralnim linijama drugih elemenata i zbog prisustva pozadine kojoj doprinose zračenje rendgenske cijevi i zaključno zračenje koje se događa na anodi rendgenske cijevi.

Iako se Ar najviše ističe od svih elemenata u spektru, to je element koji nije prisutan u uzorku nego se nalazi u zraku, a u spektru se vidi kao posljedica toga što je eksperimentalni postav okružen zrakom. Nadalje, u spektru su jasno vidljive Comptonove  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$  te Rayleighove  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$  linije koje su nastale kao posljedica raspršenja zračenja rendgenske cijevi (načinjene od Rh anode) na uzorku.

Prilikom analize energijskog spektra x-linija mogu se uočiti i linije čije energije ne identificiraju neki određeni element već su nastale kao posljedica interakcije između upadnih fotona i detektora. Takve linije obično predstavljaju smetnju u spektru jer interferiraju s drugim linijama zbog čega mogu dovesti do pogrešnih zaključaka o elementima prisutnim u uzorku. Primjer takvih linija su *escape* linije, a u ovom konkretnom slučaju radi se o *escape* liniji Ar.

Prilikom interakcije upadnih fotona i atoma kristala od kojih je načinjen detektor (Si), atomi se pobuđuju i emitiraju karakteristične x-zrake u detektoru. Uslijed toga, upadno rendgensko zračenje gubi dio energije koji je jednak energiji linije u spektru koja predstavlja element prisutan u detektoru tj. u slučaju silicija energija koju upadno zračenje gubi iznosi oko 1,7 keV. Ukoliko emitirane x-zrake „pobjegnu“ iz detektora u spektru se pojavljuje *escape* linija na energiji umanjenoj za 1,7 keV od početne energije [ $E(\text{Ar}) - 1,7 \text{ keV} = \text{escape}(\text{Ar})$ ] [10].

### 3.2.1. Kalibracija XRF sustava

Kako bi se provela kvantitativna analiza uzoraka potrebno je prethodno kalibrirati XRF sustav koristeći tanke monoelementne i multielementne standarde. Uz to, u svrhu provjere eksperimentalnog postava, na početku i na kraju analize svake serije uzoraka provodi se kalibracija pomoću jednog ili dva multielementna standarda.

Monoelementni standardi: SiO, GaP, CaF<sub>2</sub>, V, Cr, Ni, Fe, ZnTe, SrF<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> i multielementni standardi: Ti, Mn, Cu, Ge; Pd, Ag, Sb; ScF<sub>3</sub>, KCl, NaCl; Pt, Au, Bi imaju površinske koncentracije elemenata od 15  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  do 40,6  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  i pridružene neodređenosti površinske gustoće od  $\pm 5\%$ .

Koncentracije elemenata u standardu potrebne su kako bi se odredila efikasnost sustava  $E$  dana izrazom:

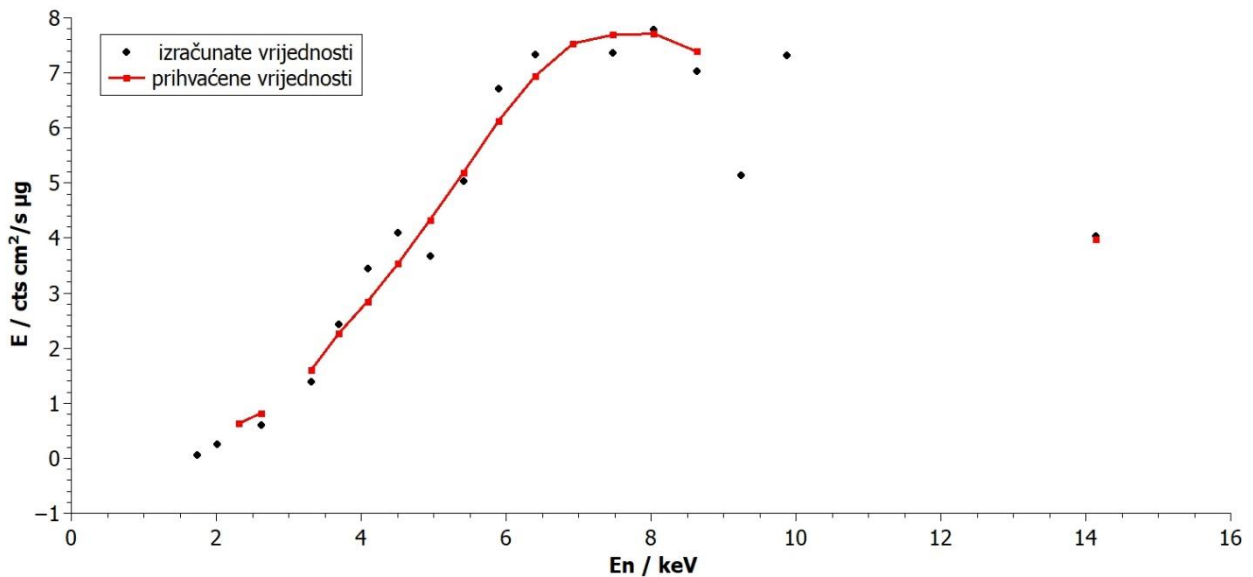
$$E(k) = \frac{N(k)}{t c_{st}(k)} \quad (3.2.1.)$$

gdje je  $E(k)$  efikasnost k-tog elementa,  $N(k)$  je intenzitet K ili L linije,  $t$  je vrijeme snimanja standarda i  $c_{st}(k)$  je koncentracija k-tog elementa u standardu. Vrijeme snimanja svakog standarda iznosi 735 s, dok se uzorci snimaju 4410 s.

Površinske koncentracije elemenata računaju se pomoću formule:

$$c_P(k) = \frac{N(k)}{t E(k)} \quad (3.2.2.)$$

gdje je  $t$  vrijeme snimanja uzorka, a  $E(k)$  efikasnost sustava za k-ti element.



Slika 3.3 Elementne efikasnosti XRF sustava i prilagodba glatkom krivuljom.

Na slici 3.3 crnim točkama su prikazane elementne efikasnosti sustava izračunate pomoću formule (3.2.1.) i glatka crvena krivulja kojom je napravljena prilagodba pomoću koje su dobivene prihvaćene efikasnosti sustava označene crvenim točkama na glatkoj krivulji.

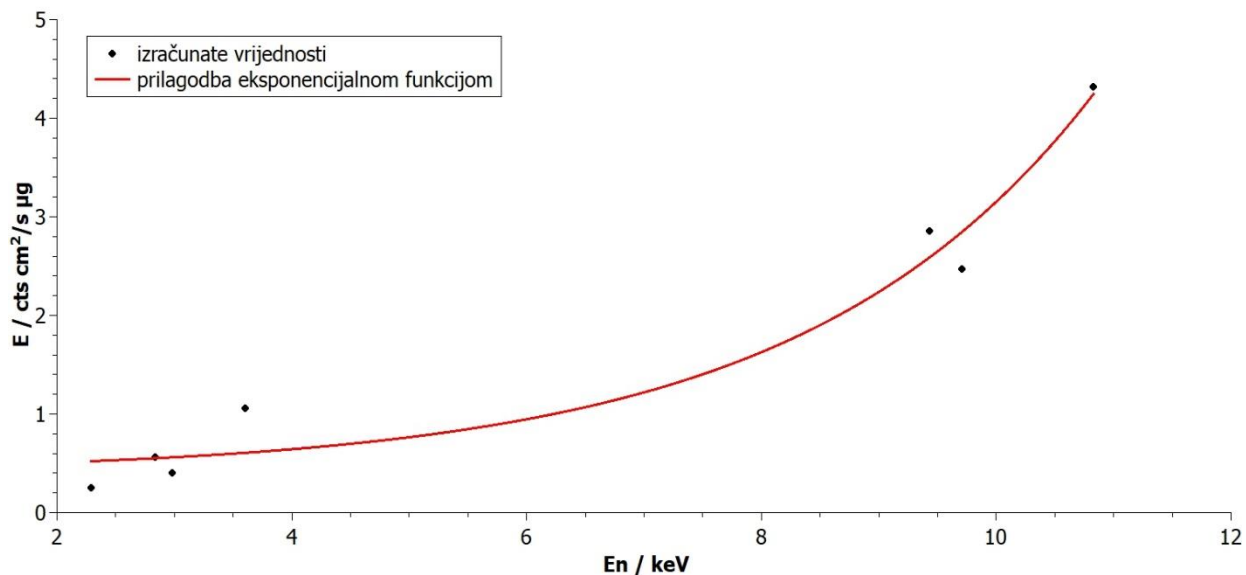
Tablica 2 Prihvaćene elementne efikasnosti za S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Sr.

	<b>ELEMENTNA EFIKASNOST SUSTAVA / cts cm<sup>2</sup>/s μg</b>
S	0,63
Cl	0,82
K	1,61
Ca	2,27
Sc	2,85
Ti	3,53
V	4,33
Cr	5,19
Mn	6,13
Fe	6,94
Co	7,54
Ni	7,69
Cu	7,71
Zn	7,39
Sr	3,97

U tablici 2 prikazane su prihvaćene efikasnosti sustava korištene u formuli (3.2.2.) pri računanju površinskih koncentracija elemenata. U ovom radu korištena je i efikasnost olova pri računanju površinske koncentracija koja nije dobivena iz prilagodbe glatkom krivuljom sa slike 3.3. Naime, efikasnost olova dobivena je iz prilagodbe eksponencijalnom funkcijom ( $y = y_0 + A \exp(x/t)$ ) podacima iz tablice 3 (sl. 3.4). Efikasnosti u tablici 3 dobivene su iz formule (3.2.1).

Tablica 3 Izračunate elementne efikasnosti za Pd, Ag, Sb, Pt, Au, Bi i Mo i efikasnost olova dobivena iz prilagodbe navedenim podacima.

	<b>ELEMENTNA EFIKASNOST SUSTAVA / cts cm<sup>2</sup>/s μg</b>
Pd	0,56
Ag	0,40
Sb	1,06
Pt	2,86
Au	2,47
Bi	4,32
Mo	0,25
Pb	3,98

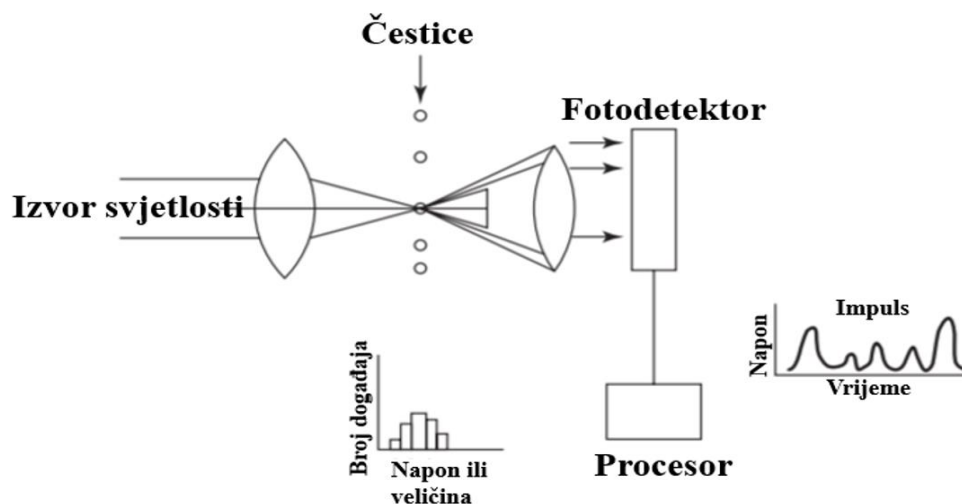


Slika 3.4 Elementne efikasnosti XRF sustava za Pd, Ag, Sb, Pt, Au, Bi i Mo i prilagodba eksponencijalnom funkcijom.

Efikasnost olova dobivena je uvrštavanjem karakteristične energije  $L_{\alpha}$  linije olova od 10,55 keV u jednadžbu prilagodbe koja je u ovom slučaju jednaka:  $y = 0,4 + 0,05 \exp(x/2,5)$  i koja proizlazi iz grafa sa slike 3.4.

## 4. OPTIČKI UZORKIVAČ ČESTICA (OPC)

Optički uzorkivač čestica (eng. *optical particle counter*) je uređaj koji detektira i mjeri broj suspendiranih čestica u volumenu zraka. Na slici 4.1 [13] prikazan je princip rada optičkog uzorkivača čije su osnovne komponente laser kao izvor svjetlosti, komora u koju ulazi zrak s česticama, optički sustav leća i zrcala, fotodetektor, pojačalo električnog signala i procesor koji generira digitalni signal. Princip rada tj. određivanja brojčane koncentracije lebdećih čestica temelji se na raspršenju laserske svjetlosti na svakoj pojedinačnoj čestici. Pri interakciji čestice i snopa laserske svjetlosti, fotoni se raspršuju u različitim smjerovima pod različitim kutovima. Pomoću optičkog sustava raspršena svjetlost se usmjerava na fotodetektor koji optički signal generira u kompleksni električni signal. Signal se dalje prenosi u procesor koji ga pretvara u informaciju (histogram) o veličini i broju detektiranih čestica [4].



Slika 4.1 Princip određivanja brojčane koncentracije aerosola pomoću optičkog uzorkivača (OPC).

Optički uzorkivači koji koriste laserski izvor svjetlost često se mogu naći u upotrebi jer lasersko raspršenje omogućava relativno jeftino, brzo i nedestruktivno detektiranje čestica. Kod modernih uzorkivača obično se mogu odrediti brojčane koncentracije čestica u rasponu od 0,1 do 10  $\mu\text{m}$ . Točnije rečeno, optički uzorkivač obično daje informaciju o broju većem od dane veličine [13].



## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

### 5.1. Uzorkovanje pomoću OPC-a

Kako bi se odredile brojčane koncentracije lebdećih čestica uzorkovanje se obavlja pomoću digitalnog senzora za određivanje koncentracije čestica tj. pomoću optičkog uzorkivača serije PMS5003.



*Slika 5.1 Digitalni optički senzor koncentracije lebdećih čestica na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci.*

Pomoću optičkog senzora mjerene su koncentracije za šest različitih optičkih veličina: 0,3  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  i 10  $\mu\text{m}$  u volumenu zraka od 0,1 L. Nadalje, osim brojčanih koncentracija mjerene su volumne koncentracije (u  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) za čestice aerodinamičkog promjera: 1  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$  i 10  $\mu\text{m}$  te su bilježene i koncentracije  $\text{CO}_2$  (u ppm), temperatura, tlak i vlažnost zraka. Uređaj je programiran kako bi svakih 5 s mjerio koncentraciju lebdećih čestica svake optičke veličine. Međutim, uglavnom svi optički uzorkivači pa tako i ovaj daju informaciju o broju većem od dane veličine, tako na primjer za čestice promjera 0,3  $\mu\text{m}$  daje broj čestica promjera većeg od 0,3  $\mu\text{m}$ , za čestice promjera 0,5  $\mu\text{m}$  daje informaciju koliko je čestica promjera većeg od 0,5  $\mu\text{m}$ ; za ostale veličine vrijedi analogno.

Uzorkovanje je provedeno u razdoblju od 29.5.2019. do 16.6.2019. u radionici za obradu metala u predgrađu Rijeke koja se pretežno bavi montažom i proizvodnjom aluminijske bravarije. Radionica je klimatizirana i nalazi se u prizemlju privatne kuće. Radnim danima radionica počinje s radom u 8:00 sati, a završava obično oko 16:00 sati iako to uvijek nije pravilo pa se radnici po potrebi zadržavaju duže ili ponekad rade i vikendom.

### 5.1.1. Brzina depozicije lebdećih čestica

Čestice većeg aerodinamičkog promjera su teže od onih manjih pa se očekuje da se veće čestice brže talože tj. imaju veću stopu, odnosno brzinu depozicije.

U ovom radu stopa depozicije određena je prilagodbom eksponencijalne funkcije oblika:

$$c = c_0 e^{-at} + A \quad (5.1.1.)$$

vrijednost koeficijenta  $a$  predstavlja stopu depozicije  $\lambda_d$  ( $\text{h}^{-1}$ ) i dobiva se sređivanjem izraza (5.1.1.):

$$\lambda_d = a = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{c_0}{c - A}\right) \quad (5.1.2.)$$

gdje se  $c_0$  može interpretirati kao početna koncentracija čestica ( $\text{m}^{-3}$ ),  $c$  kao koncentracija u trenutku  $t$  ( $\text{m}^{-3}$ ), dok parametar  $A$  predstavlja najnižu moguću koncentraciju čestica koja je uvijek prisutna u zraku radi procesa infiltracije i radi čestica koje su uvijek prisutne u atmosferi.

Iz (5.1.1.) proizlazi da je u trenutku  $t = 0$  početna koncentracija jednaka  $c = c_0 + A$  dok je za  $t = \infty$  koncentracija jednaka  $c = A$  što znači da se koncentracija nikad neće spustiti na nulu nego se samo može spustiti do koncentracije  $A$  koja je uvijek prisutna u zraku jer je ne moguće postići stanje u atmosferi u kojem nema niti jedne čestice.

Brzina depozicije ( $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ) može se dobiti pomoću formule:

$$v_d = \lambda_d h \quad (5.1.3.)$$

gdje je  $h$  visina prostorije (u ovom radu  $h = 3$  m).

## 5.2. Uzorkovanje pomoću ciklonskog uzorkivača

U svrhu određivanja koncentracije i elementnog sastava lebdećih čestica provelo se uzorkovanje na politetrafluoretilenskim filtrima (promjera 25 mm i veličine pora 3  $\mu\text{m}$ ) poznatim po tržišnom nazivu kao teflon. Skupljanje uzoraka provelo se koristeći ciklonski uzorkivač sastavljen od pumpe, usisne cijevi, digitalnog mjerača protoka zraka, ciklona koji ima ulogu razdvajanja čestica i filtara na kojima se deponiraju čestice promjera manjeg od 2,5  $\mu\text{m}$ .

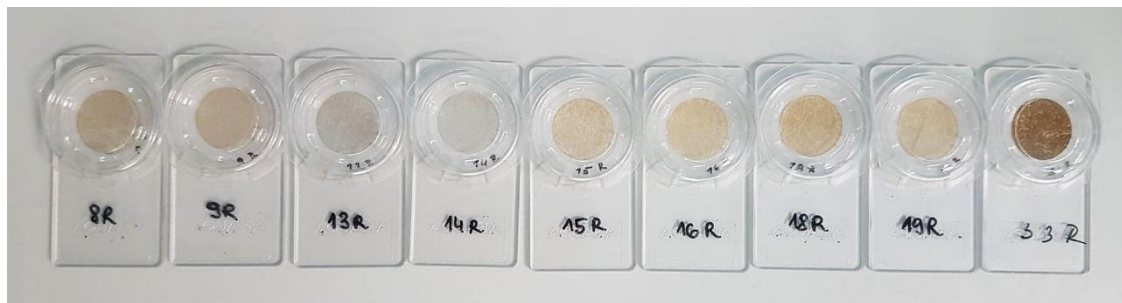
Uzorkivač je ugođen s prosječnim protokom zraka od 22 L/min što je približno jednako prosječnom volumenu zraka kojeg čovjek udahne u minuti. Također, na svakom filtru nalazi se plastični prsten zbog kojeg se čestice deponiraju na površini koja iznosi  $S = 2,3 \text{ cm}^2$  i koja je manja od ukupne površine filtra. Površina depozita na filtru potrebna je za izračunavanje volumne koncentracije lebdećih čestica.

Uzorkovanje se provelo u razdoblju od 17.6.2019. (ponedjeljak) do 19.6.2019. (srijeda) s time da su od dana 17.6. zbog tehničkih problema iskoristiva samo dva satna uzorka (13:00-14:00, 14:00-15:00). Dana 18.6. prikupljena su dva četverosatna uzorka (24:00-4:00, 4:00-8:00), osam satnih uzoraka (8:00-16:00) i jedan osmosatni uzorak (16:00-24:00) dok su 19.6. prikupljeni jedan osmosatni uzorak (24:00-8:00), osam satnih uzoraka (8:00-16:00) i jedan osmosatni (16:00-24:00). Dakle, ukupno se uzorkovalo 50 sati na 23 filtra s time da su se četverosatni i osmosatni filtri koristili tijekom neradnog vremena kada je koncentracija čestica bila preniska za satno uzorkovanje.

Ciklonski uzorkivač bio je postavljen u istoj radionici kao i optički uzorkivač na udaljenosti oko 50 cm od stroja za rezanje stolarije koji producira najviše čestica od svih strojeva u radionici. Također, usisna cijev kroz koju ulaze čestice u uzorkivač bila je pozicionirana na visinu od 1,7 m što predstavlja prosječnu visinu čovjeka.



*Slika 5.2 Ciklonski uzorkivač lebdećih čestica na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci.*



*Slika 5.3 PTFE filtri korišteni pri uzorkovanju lebdećih čestica u radionici za obradu metala.*

Slika 5.3 prikazuje neke od politetrafluoretilenskih filtara korištenih u procesu uzorkovanja fine frakcije lebdećih čestica u radionici za obradu metala. Filtri označeni kao 8R, 9R, 15R, 16R, 18R i 19R predstavljaju satne filtre; filtri 13R i 14R primjer su četverosatnih filtra dok je filtar 33R uzorkovao osam sati. Satni filtri korišteni su za uzorkovanje lebdećih čestica tijekom radnog vremena dok su dva četverosatna filtra korištena tijekom noći, a jedan osmosatni filtar korišten je za deponiranje čestica po završetku radnog vremena tj. neposredno nakon prestanka radne

aktivnosti. Iako je kroz svaki filter prošlo oko 22 L zraka u minuti ipak svi filteri nemaju jednaku boju jer je na svakom filteru deponirana različita masa lebdećih čestica, štoviše neki filteri su deponirani česticama tijekom noći kada nije postojala produkcija lebdećih čestica (filteri 13R i 14R).

### 5.2.1. Kalibracija protoka

Ciklonski uzorkivač pomoću kojeg se provelo uzorkovanje lebdećih čestica u sebi sadrži digitalni mjerač protoka koji mjeri koliko litara zraka prođe kroz filter u jednoj minuti. Prije uzorkovanja provodi se kalibracija uređaja kako bi pokazivao točne protoke zraka pri 20 °C i 101,3 kPa. Kalibracija provedena pomoću mehaničkog mjerača protoka s kuglicom i digitalnog mjerača protoka opisana je u sljedećih nekoliko koraka:

#### 1. korak:

Na mehaničkom mjeraču protoka s kuglicom moguće je regulirati vrijednosti protoka pa su za 15 različitih vrijednosti protoka na mehaničkom mjeraču paralelno očitavane vrijednosti protoka na digitalnom mjeraču. Mjerenjem su dobiveni protoci zraka:  $v^M$  (L/min) za mehanički mjerač i  $v^D$  (L/min) za digitalni mjerač protoka zraka.

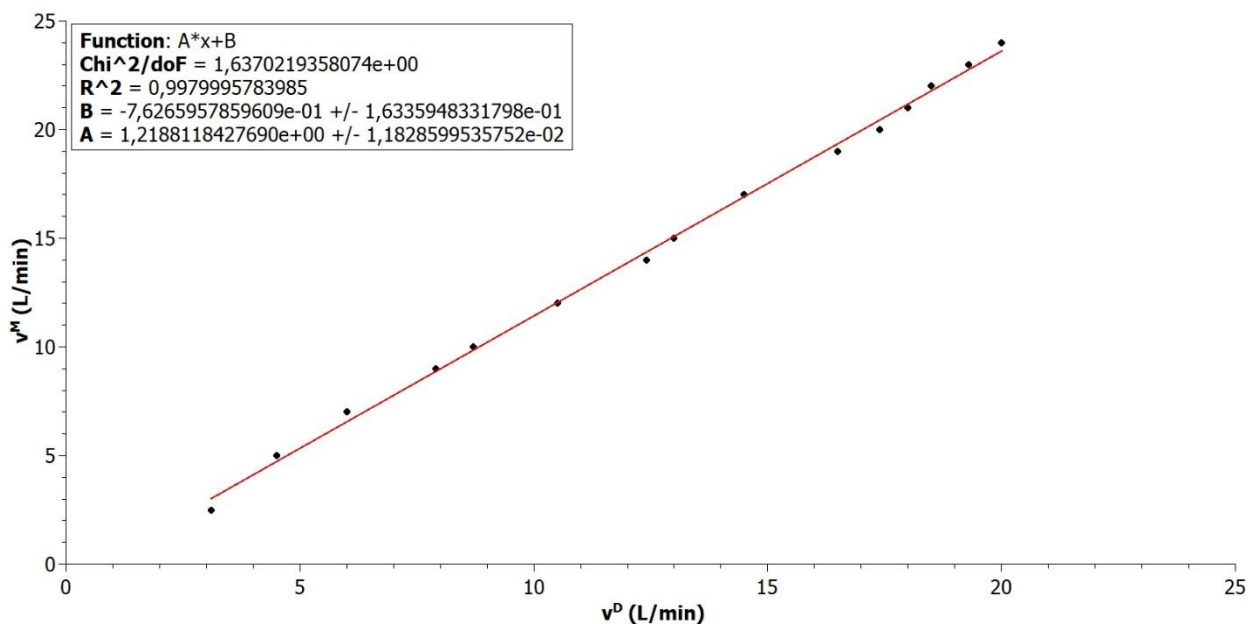
Tablica 4 Izmjerene vrijednosti protoka na digitalnom i mehaničkom mjeraču protoka zraka.

$v^D$ (L/min)	$v^M$ (L/min)
3,1	2,5
4,5	5
6	7
7,9	9
8,7	10
10,5	12
12,4	14
13	15
14,5	17
16,5	19
17,4	20
18	21
18,5	22
19,3	23
20	24

Nadalje, za dobivene vrijednosti protoka nacrtana je kalibracijska krivulja, u ovom slučaju je to pravac čija se jednadžba ( $y = ax + b$ ) može napisati kao:

$$v^M = a v^D + b \quad (5.2.1.)$$

Neodređenost kalibracije koja proizlazi iz prilagodbe i procjene kvalitete prilagodbe ovisi o statističkoj pogrešci mjerenja mehaničkog mjerača protoka. Statistička pogreška digitalnog mjerača protoka se zanemaruje dok je statistička pogreška mehaničkog mjerača procijenjena na 0,25 L/min (približno 10 % promjera kuglice).



Slika 5.4 Vrijednosti protoka zraka izmjerene na mehaničkom mjeraču u ovisnosti o protocima zraka izmjerenim na digitalnom mjeraču protoka (crne točke) i kalibracijska krivulja mjerenja (crveni pravac).

Statistička pogreška kalibracije protoka (standardna devijacija) računa se po formuli:

$$\sigma_{v_i^M} = \sqrt{\sigma_a^2 v_i^D + \sigma_b^2 + 2 \text{cov}(a, b) v_i^D} \quad (5.2.2.)$$

gdje su  $\sigma_a$  i  $\sigma_b$  standardne devijacije parametara  $a$  i  $b$ .

Vrijednosti koeficijenata  $a$  i  $b$  izražene u L/min dobivene kalibracijom protoka te iznos kovarijance  $\text{cov}(a, b)$  prikazani su u tablici 5.

Tablica 5 Vrijednosti koeficijenta nagiba pravca (a) i odsjeka na osi ordinata (b) te iznos kovarijance cov(a,b).

<b>a (L/min)</b>	1,22 ± 0,01
<b>b (L/min)</b>	-0,76 ± 0,16
<b>cov (a,b) (L/min)</b>	-1,8 · 10 <sup>-3</sup>

## 2. korak:

Ukupni volumen zraka može se napisati kao suma svi protoka koji se registriraju na mjeracu:

$$V_D = c \sum_i^N v_i^D \quad (5.2.3.)$$

$$V_M = c \sum_i^N v_i^M \quad (5.2.4.)$$

gdje su  $V_D$  i  $V_M$  ukupni volumeni zraka izmjereni digitalnim odnosno mehaničkim mjeracem protoka dok je  $c = 10^{-3}$  konstanta.

Analogno jednadžbi (5.2.1.) za korigirani protok može se napisati jednadžba za korigirani volumen:

$$V_M = a V_D + b \quad (5.2.5.)$$

Potpuna jednadžba za korekciju volumena zraka koji prođe kroz filter proizlazi iz relacije (5.2.4.). Ako u relaciju (5.2.4.) uvrstimo izraz (5.2.1.) slijedi jednadžba:

$$V_M = c \sum_i^N (a v_i^D + b) \quad (5.2.6.)$$

koja se daljnjim sređivanjem svodi na konačni izraz za korigirani volumen:

$$V_M = a V_D + c N b \quad (5.2.7.)$$

gdje je  $N$  broj minuta koliko je trajalo uzorkovanje na pojedinačnom filteru, a  $c = 10^{-3}$  konstanta. Statistička pogreška kalibracije volumena (standardna devijacija) računa se po formuli:

$$\sigma_{V_M} = \sqrt{\sigma_a^2 V_D^2 + \sigma_b^2 (c N)^2 + 2 \text{cov}(a, b) V_D c N} \quad (5.2.8.)$$

Izraz za korigirani volumen potreban je za izračunu volumne koncentracije elemenata u lebdećim česticama:

$$c_V(k) = \frac{c_P(k) \cdot S}{V_{M_i}} \quad (5.2.9.)$$

gdje je  $c_V(k)$  volumna koncentracija k-tog elementa,  $c_P(k)$  površinska koncentracija k-tog elementa,  $S = 2,3 \text{ cm}^2$  površina depozita i  $V_{M_i}$  korigirani volumen koji prođe kroz i-ti filter.

### 5.3. Analiza

Prvi dio analize sastoji se od vaganja PTFE filtera prije i nakon uzorkovanja kako bi se iz razlike masa odredila masa deponiranih čestica. 24 sata prije vaganja svi filteri držali su se u eksikatoru pod stabilnim uvjetima sobne temperature od  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  i relativne vlažnosti od 20 %. Kako bi se dobila koncentracija fine frakcije lebdećih čestica dobivene mase depozita podijele se s volumenom zraka koji je prošao kroz filter.

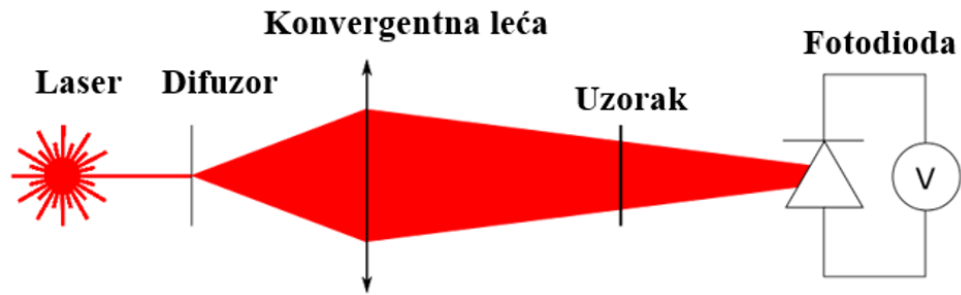
U ovoj fazi analize provelo se i mjerenje koncentracije crnog ugljika pomoću optičke apsorpcijske metode u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu na Odjelu za fiziku, Sveučilišta u Rijeci (LEMA). Ova metoda temelji se na mjerenju intenziteta laserske svjetlosti propuštene kroz filter prije i nakon procesa uzorkovanja. Naime, čestice crnog ugljika apsorbiraju lasersku svjetlost pa se samo dio svjetlosti transmitira tj. propušta kroz uzorak. Eksperimentalni postav korišten u ovoj metodi sastoji se od He-Ne lasera ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) na kojeg se nastavlja difuzor, konveksne leće koja skuplja i usmjerava lasersku svjetlost, uzorka smještenog na nosaču i fotodiode koja mjeri intenzitet transmitirane svjetlosti (sl. 5.5) [14].

Koncentracija crnog ugljika računa se prema izrazu:

$$c = \frac{A}{V} \frac{1}{\mu_a} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

gdje je  $A$  površina uzorka,  $V$  volumen zraka koji je prošao kroz uzorak,  $\mu_a$  apsorpcijski koeficijent ( $\mu_a = 7,02 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ),  $I_0$  intenzitet svjetlosti propuštene kroz prazni filter,  $I$  intenzitet svjetlosti propuštene kroz filter s depozitom.





*Slika 5.5 Eksperimentalni postav za određivanje koncentracije crnog ugljika.*

Drugi dio analize odnosi se na analizu filtara s depozitima pomoću EDXRF-a u LEMA opisanog u odlomku (3.2.). Kao rezultat analize dobiven je energijski spektar iz kojeg je određen elementni sastav deponiranih filtara (kvalitativna analiza). Dobiveni spektri potom su analizirani programskim paketom QXAS u svrhu određivanja površinskih koncentracija elemenata prisutnih u uzroku (kvantitativna analiza). Na ovaj način određene se površinske koncentracije 13 elemenata: S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb.

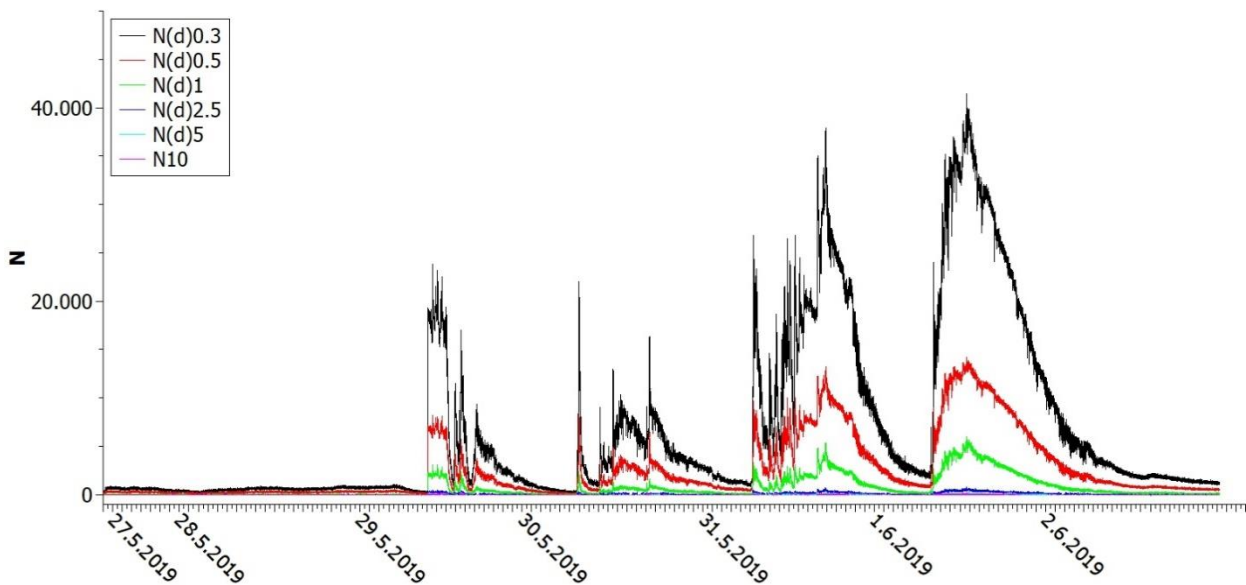
## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

### 6.1. Brojčane koncentracije lebdećih čestica i razine CO<sub>2</sub>

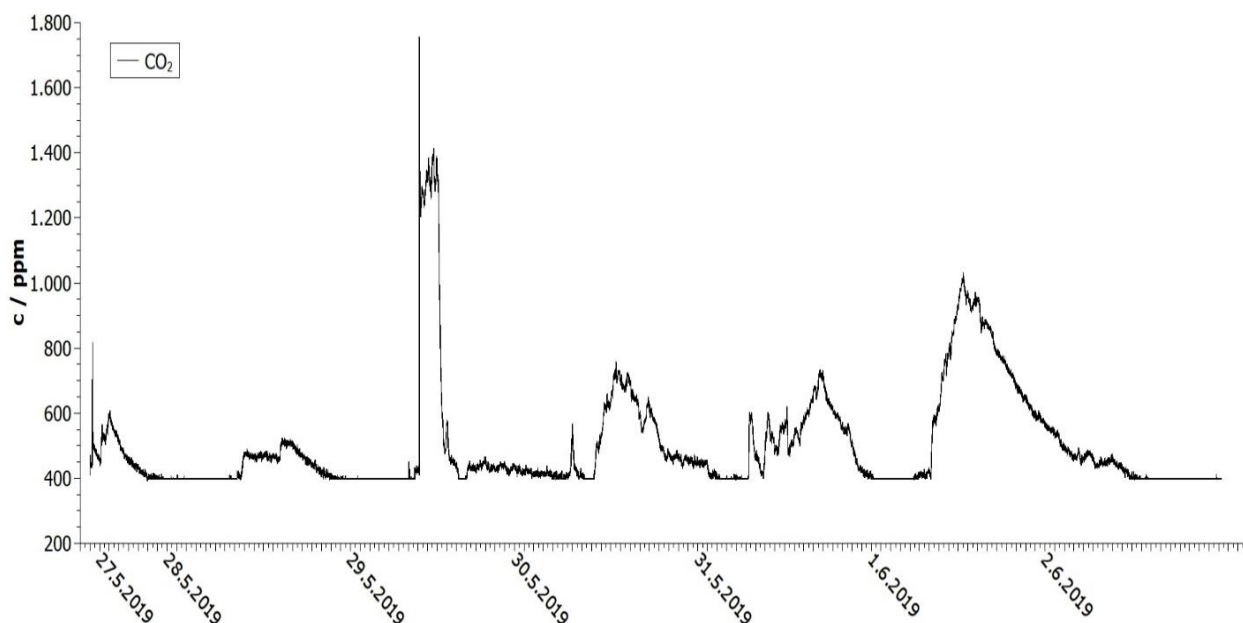
Na temelju provedenog mjerenja s optičkim uzorkivačem, postavljenog u radionicu za proizvodnju i montažu aluminijske stolarije u razdoblju od 27.5.2019. do 16.6.2019., dobiveni su podaci o brojčanim koncentracijama lebdećih čestica i o razinama CO<sub>2</sub> na temelju kojih su nacrtani grafovi u programu *Qtiplot*.

Grafovi prikazuju tjedne koncentracije čestica i CO<sub>2</sub> s tim da se na grafovima koriste oznake N(d)0,3, N(d)0,5, N(d)1, N(d)2,5, N(d)5 i N10. Oznaka N(d)0,3 predstavlja broj čestica promjera većeg od 0,3 μm, a manjeg od 0,5 μm, oznaka N(d)0,5 predstavlja broj čestica promjera većeg od 0,5 μm, a manjeg od 1 μm, analogno vrijedi i za ostale oznake osim za N10 koja označava broj čestica promjera većeg od 10 μm.

Grafovi koji prikazuju tjedne koncentracije CO<sub>2</sub> napravljeni su radi usporedbe s grafovima brojčanih koncentracija lebdećih čestica. Naime, prosječna koncentracija CO<sub>2</sub> u atmosferi iznosi 400 pm, a koncentracije veće od toga sugeriraju prisutnost ljudi u radionici. Zbog čega se očekuje da su vremenski intervali najveće produkcije čestica popraćeni s većim koncentracijama CO<sub>2</sub>.



Slika 6.1 Brojčane koncentracije lebdećih čestica u LEMA dana 27.5. i 28.5.2019. te u metalnoj radionici u razdoblju od 29.5.2019. do 2.6.2019.

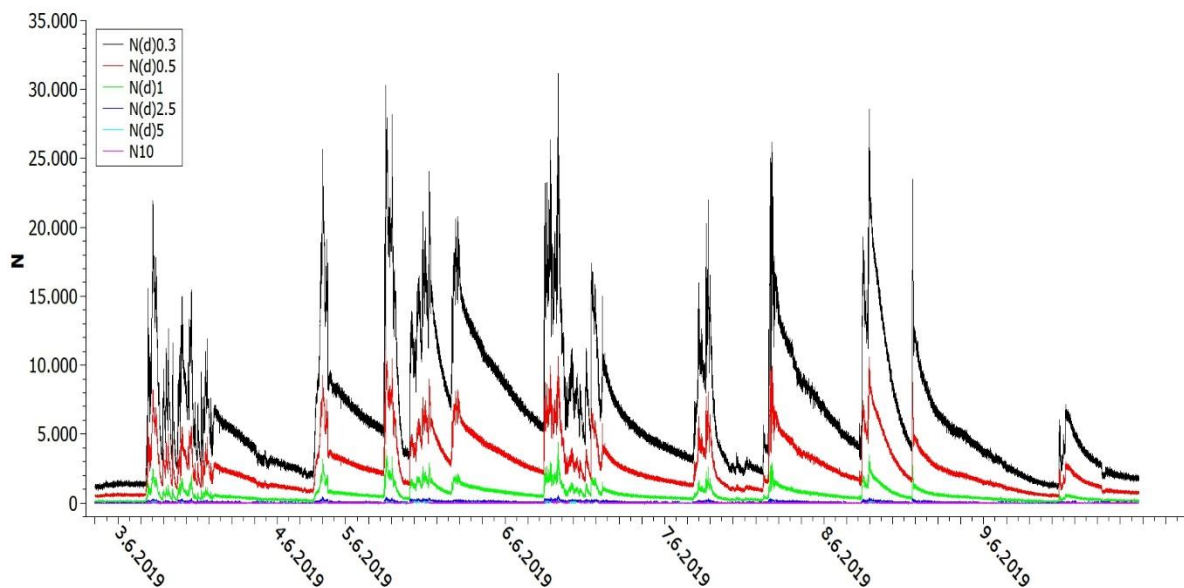


Slika 6.2 Koncentracije  $\text{CO}_2$  u LEMA dana 27.5. i 28.5.2019 te u metalnoj radionici u razdoblju od 29.5.2019. do 2.6.2019.

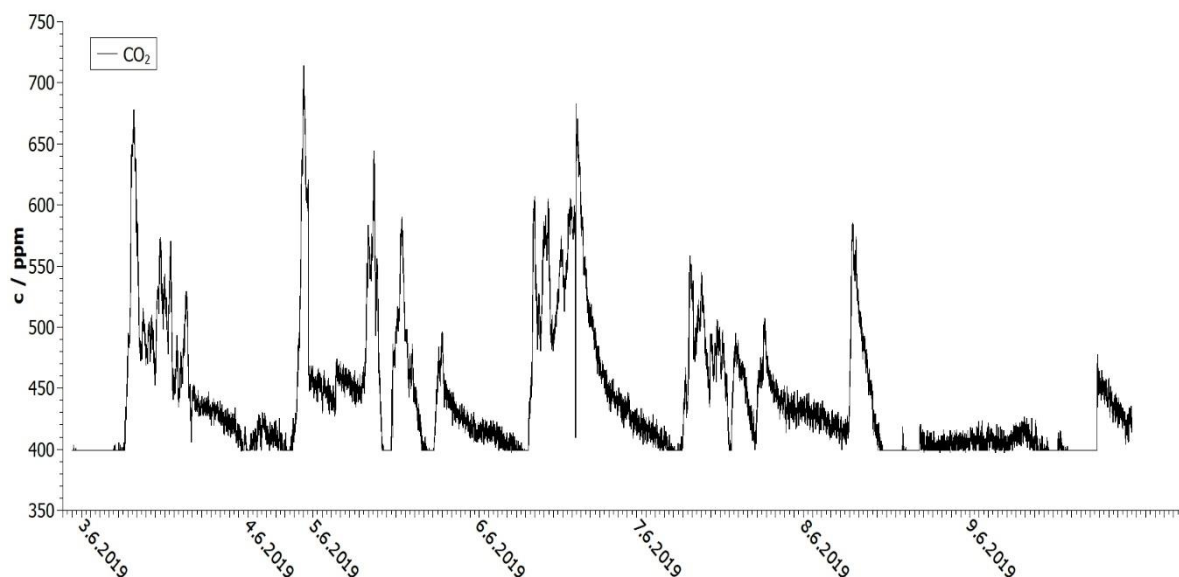
Na slici 6.1 i 6.2 prikazane su tjedne varijacije koncentracija lebdećih čestica i  $\text{CO}_2$  u tjednu od 27.5.2019. do 2.6.2019. Vidljivo je kako dana 27.5. i 28.5.2019. nema produkcije čestica iako je koncentracija  $\text{CO}_2$  iznad 400 ppm. Naime, 27.5. i 28.5. uzorkivač se nalazio u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu na Odjelu za fiziku, a u metalnu radionicu je postavljen 29.5.2019. pa je to razlog zbog kojeg su koncentracije lebdećih čestica u tom vremenu oko nule.

U ostalim danima vidljivo je povećanje broja čestica; najveća produkcija čestica zabilježena je dana 1.6. (subota) i 2.6.2019. (nedjelja) na temelju čega vidimo kako je postojala radna aktivnost i tijekom vikenda. Nadalje, može se uočiti kako je najveća koncentracija onih najsitnijih čestica pa tako nekim danima  $N(d)0,3$  iznosi i do 40 000 dok se  $N(d)0,5$  penje do 10 000, a  $N(d)1$  do 5 000.

Brojčane koncentracije većih čestica zanemarive su u odnosu na koncentracije manjih. Primjerice,  $N(d)2,5$  ne prelazi vrijednosti od 400 dok  $N(d)5$  i  $N10$  ne postižu vrijednosti veće od nekoliko desetina.

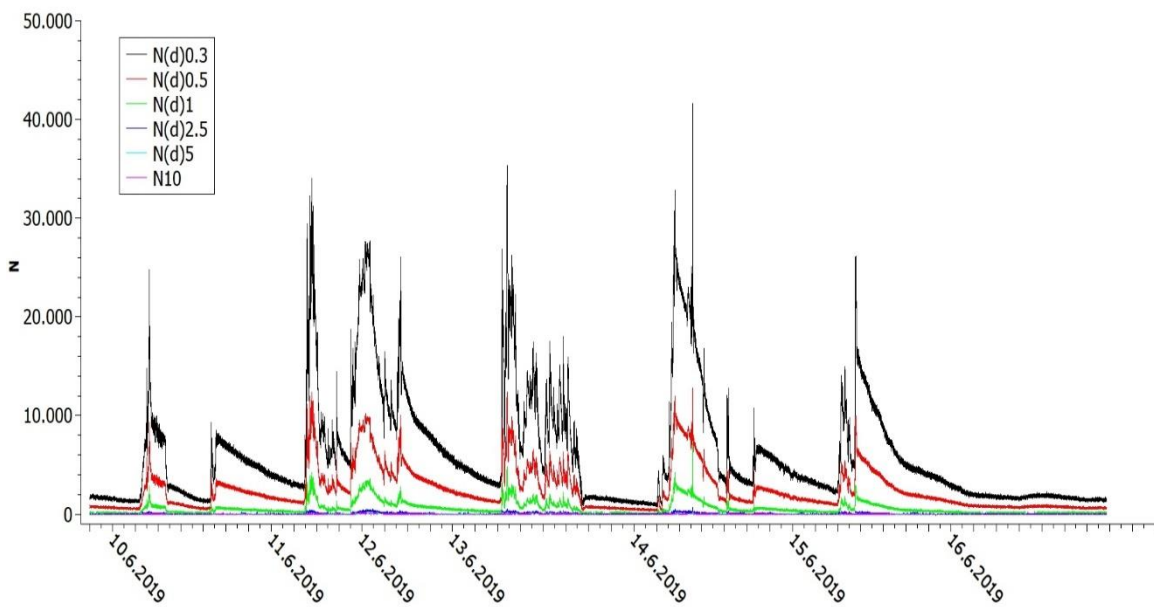


Slika 6.3 Brojčane koncentracije lebdećih čestica u metalnoj radionici u razdoblju od 3.6.2019. do 9.6.2019.

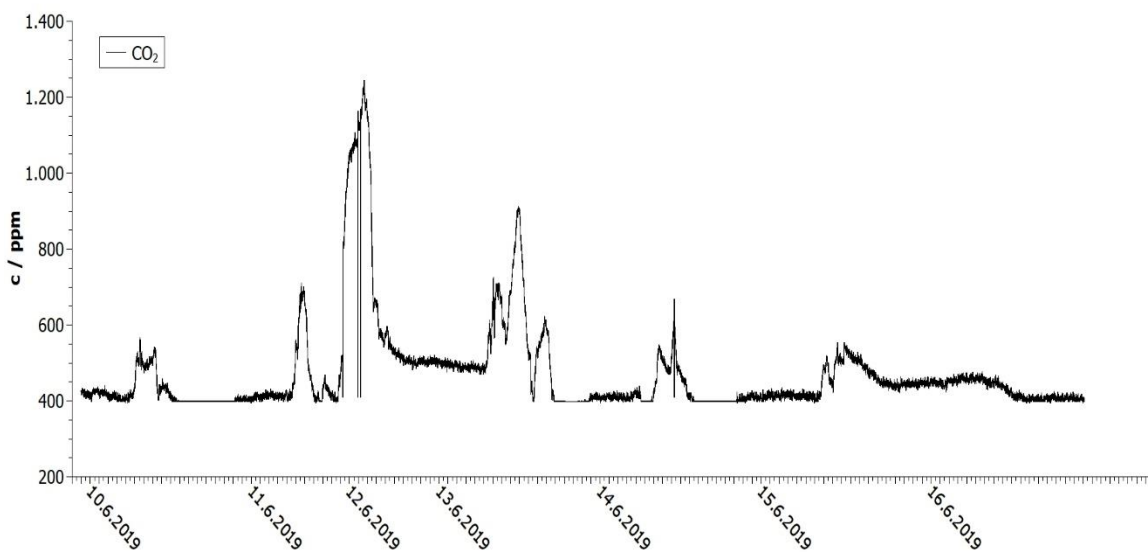


Slika 6.4 Koncentracije  $CO_2$  u metalnoj radionici u razdoblju od 3.6.2019. do 9.6.2019.

U tjednu od 3.6. do 9.6.2019. ponovno je uočljivo kako tjedne varijabilnosti koncentracija aerosola prate tjednu varijabilnost  $CO_2$ . Svi danu u tjednu osim nedjelje bilježe veliku produkciju čestica, a sitnije čestice ponovno dominiraju nad krupnijima. U ovom tjednu maksimalna koncentracija ne prelazi 30 000 čestica. Također, važno je uočiti kako dana 4.6.2019. nedostaju podaci jer se uređaj zbog tehničkih problema isključio u 9:23 te se ponovno uključio 5.6. u 24:00.



Slika 6.5 Brojčane koncentracije lebdećih čestica u metalnoj radionici u razdoblju od 10.6.2019. do 16.6.2019.



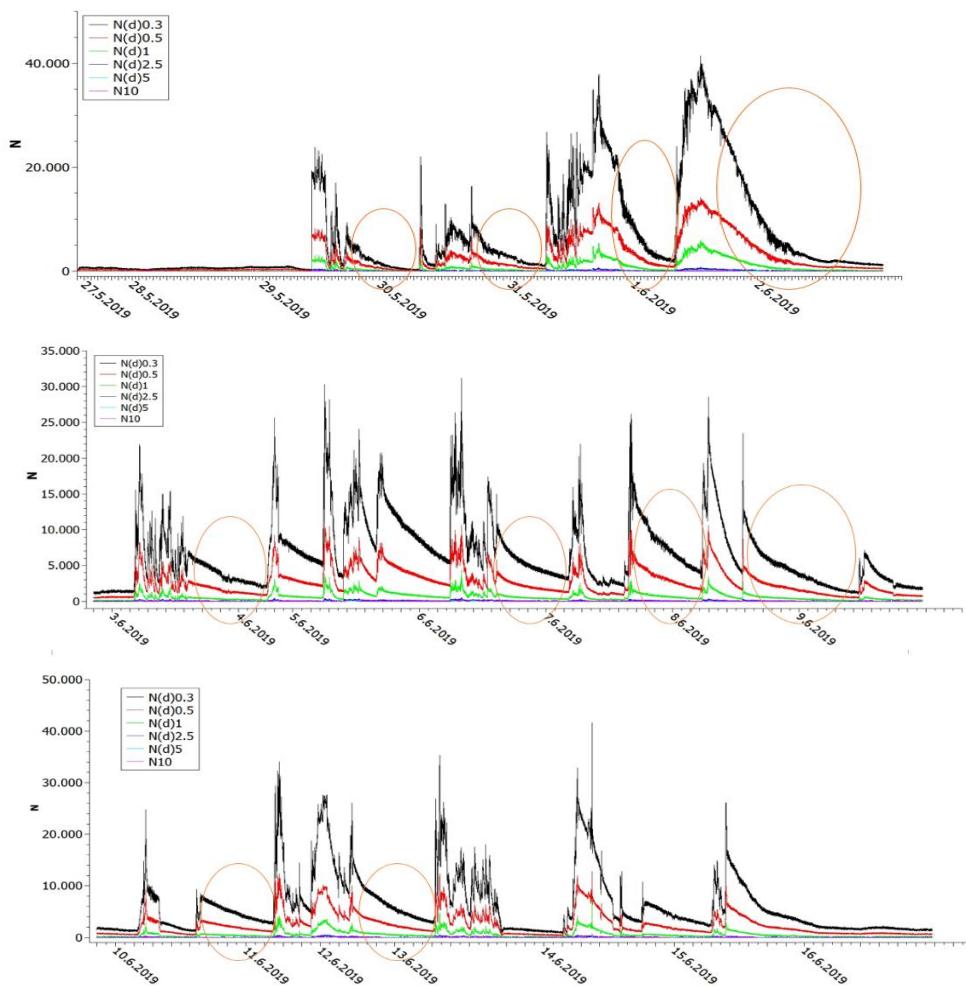
Slika 6.6 Koncentracije CO<sub>2</sub> u metalnoj radionici u razdoblju od 10.6.2019. do 16.6.2019.

U tjednu od 10.6. do 16.6.2019. koncentracije čestica i CO<sub>2</sub> mijenjaju se slično kao i u prethodnim tjednima, osim što u ovom tjednu nije bilo produkcije tijekom nedjelje iako je netko bio prisutan na kratko u radionici budući da se koncentracija CO<sub>2</sub> malo povisila iznad 400 ppm iako neznatno. Uz to, dana 11.6. uzorkivač je ponovno prestao s radom oko 14:40 i uključio se drugog dana u 8:40.

## 6.2. Brzine depozicije lebdećih čestica

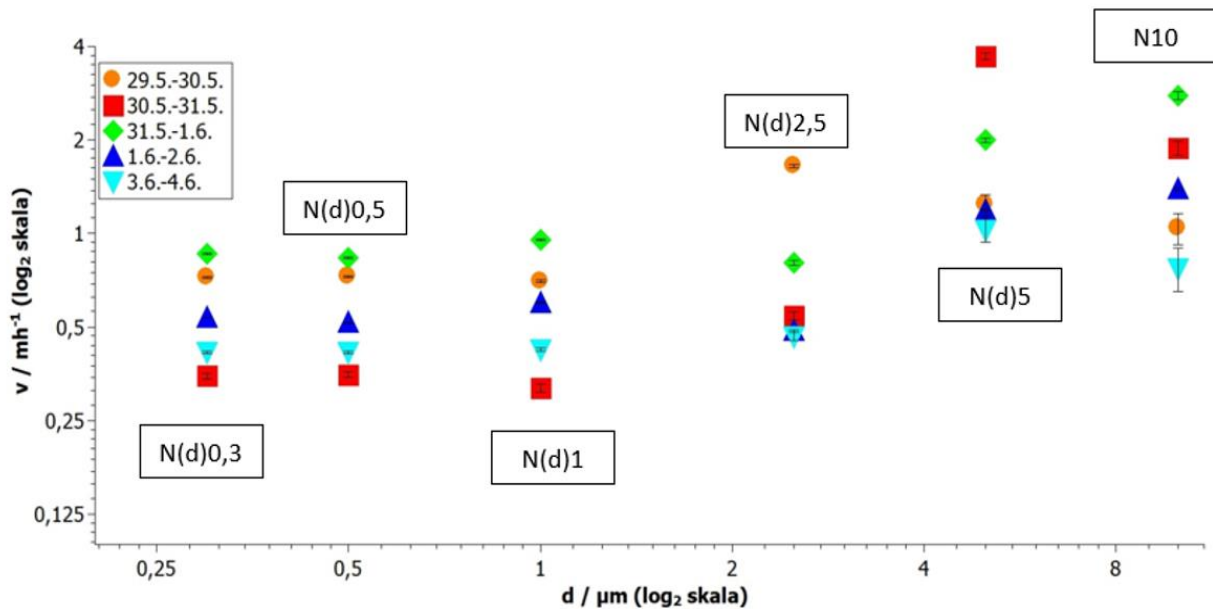
Na temelju podataka optičkog uzorkivača i dobivenih grafova (sl. 6.1, 6.3 i 6.5) određene su stope depozicije  $\lambda_d$  čestica promjera: 0,3-0,5  $\mu\text{m}$  [N(d)0,3], 0,5-1  $\mu\text{m}$  [N(d)0,5], 1-2,5  $\mu\text{m}$  [N(d)1], 2,5-5  $\mu\text{m}$  [N(d)2,5], 5-10  $\mu\text{m}$  [N(d)5] i većeg od 10  $\mu\text{m}$  [N10].

Kako bi se odredile stope depozicije u mirnoj atmosferi odabrani su dijelovi grafova (sl. 6.7) koji imaju karakterističan eksponencijalni pad. Kako bi bili sigurni da eksponencijalni pad broja čestica nije nastao tijekom neke ljudske aktivnosti (npr. netko je otvorio vrata radionice pa je u prostoriju ušao novi zrak čime se naglo smanjio broj produciranih čestica), odabrani su intervali u kojem nema radne aktivnosti, odnosno intervali od kraja radnog vremena pa do početka novog dana.

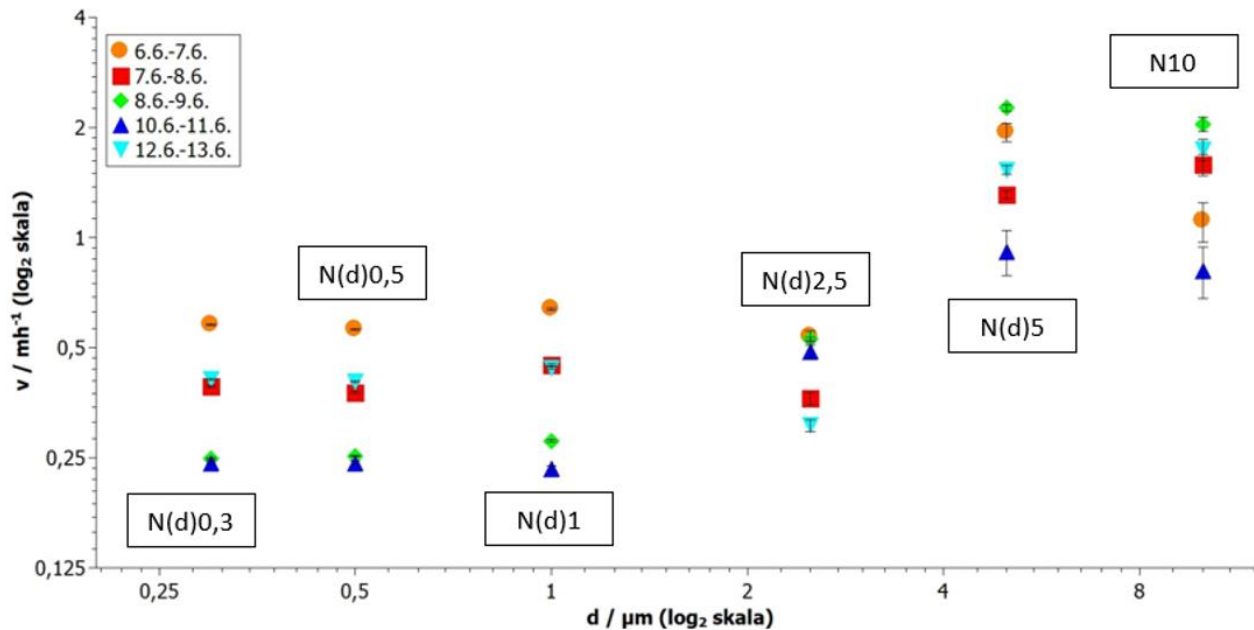


Slika 6.7 Proizvoljno odabrani eksponencijalni padovi (narančaste elipse).

Za svaki odabrani odsječak (eksponencijalni pad) u programu *Qtiplot* prilagođena je eksponencijalna funkcija oblika  $c = c_0 e^{-at} + A$  gdje koeficijent  $a$  predstavlja traženu stopu depozicije  $\lambda_d$ . Nakon što je određena stopa depozicije (u  $h^{-1}$ ), uvrštavanjem u formulu (5.1.3.) dobivena je brzina depozicije čestica različitih veličina  $v_d$  (u  $m \cdot h^{-1}$ ).



Slika 6.8 Brzine depozicije čestica različitih veličina :  $N(d)0,3$  (0,3-0,5  $\mu m$ ),  $N(d)0,5$  (0,5-1  $\mu m$ ),  $N(d)1$  (1-2,5  $\mu m$ ),  $N(d)2,5$  (2,5-5  $\mu m$ ),  $N(d)5$  (5-10  $\mu m$ ) i  $N10$  ( $>10 \mu m$ ) i pridružene pogreške brzina depozicije.

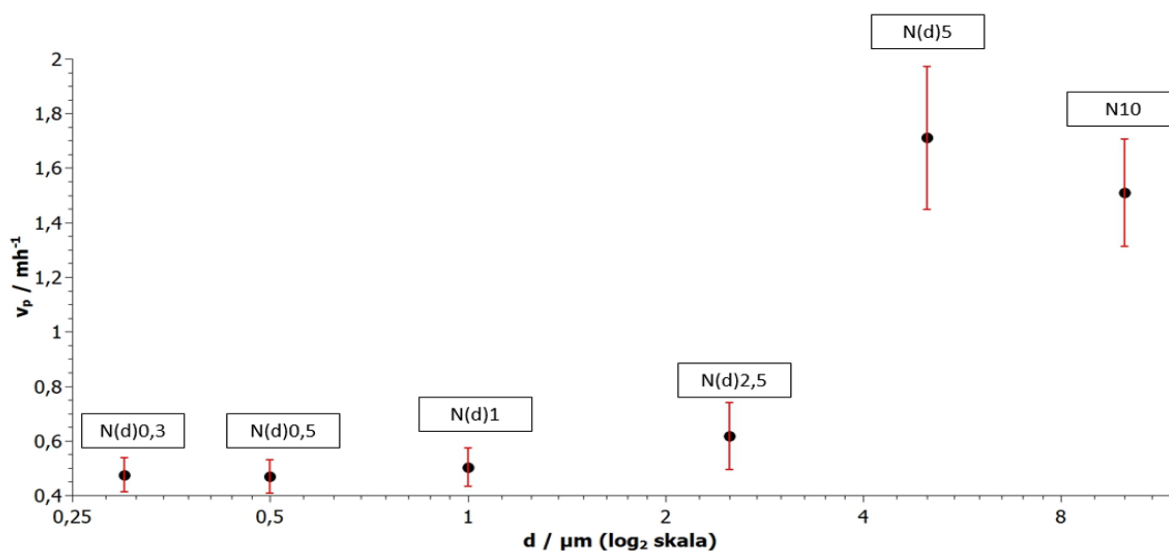


Slika 6.9 Brzine depozicije čestica različitih veličina :  $N(d)0,3$  (0,3-0,5  $\mu m$ ),  $N(d)0,5$  (0,5-1  $\mu m$ ),  $N(d)1$  (1-2,5  $\mu m$ ),  $N(d)2,5$  (2,5-5  $\mu m$ ),  $N(d)5$  (5-10  $\mu m$ ) i  $N10$  ( $>10 \mu m$ ) i pridružene pogreške brzina depozicije.

Na slici 6.8 i 6.9 prikazane su brzine depozicije čestica promjera 0,3-0,5  $\mu\text{m}$  [N(d)0,3], 0,5-1  $\mu\text{m}$  [N(d)0,5], 1-2,5  $\mu\text{m}$  [N(d)1], 2,5-5  $\mu\text{m}$  [N(d)2,5], 5-10  $\mu\text{m}$  [N(d)5] i većeg od 10  $\mu\text{m}$  [N10] i njihove pridružene pogreške dobivene iz prilagodbe eksponencijalnom funkcijom. Grafovi prikazuju kako se brzine depozicije mijenjaju po odabranim vremenskim periodima. Iako postoje određena odstupanja i u nekim slučajevima brzina depozicije je veća za lakše nego za teže čestice ipak je vidljivo kako opći trend postoji, odnosno čestice promjera većeg od 2,5  $\mu\text{m}$  imaju veće brzine taloženja od onih manjih. Postojanje rastućeg trenda može se primijetiti i na temelju tablice 6 i slike 6.10 koje prikazuju prosječne brzine depozicije odgovarajućih veličina čestica. U tablici 6 navedene su prosječne vrijednosti brzina depozicije i standardne pogreške brzina depozicije izražene u  $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . Postotni udio pogreške kreće se od 13 do 20 %.

Tablica 6 Veličine čestica i prosječne brzine depozicije.

VELIČINE ČESTICA ( $\mu\text{m}$ )	$v_p \pm SE (\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$
0,3 - 0,5	$0,48 \pm 0,06$
0,5 - 1	$0,47 \pm 0,06$
1 - 2,5	$0,50 \pm 0,07$
2,5 - 5	$0,62 \pm 0,12$
5 - 10	$1,71 \pm 0,26$
>10	$1,51 \pm 0,20$



Slika 6.10 Prosječne brzine depozicije različitih veličina čestica i pridružene pogreške.



### 6.3. Koncentracije fine frakcije lebdećih čestica na deponiranim filtrima

Nakon provedenog uzorkovanja fine frakcije lebdećih čestica na ukupno 23 PTFE filtra u razdoblju od 17.6 do 19.6.2019., obavljeno je vaganje filtara kako bi se odredile mase depozita iz razlike masa prije i nakon uzorkovanja. Dobivene mase depozita podijeljene su s ukupnim volumenom zraka koji je prošao kroz filtar i time su određene ukupne koncentracije finih čestica na svakom uzorkovanom filtru.

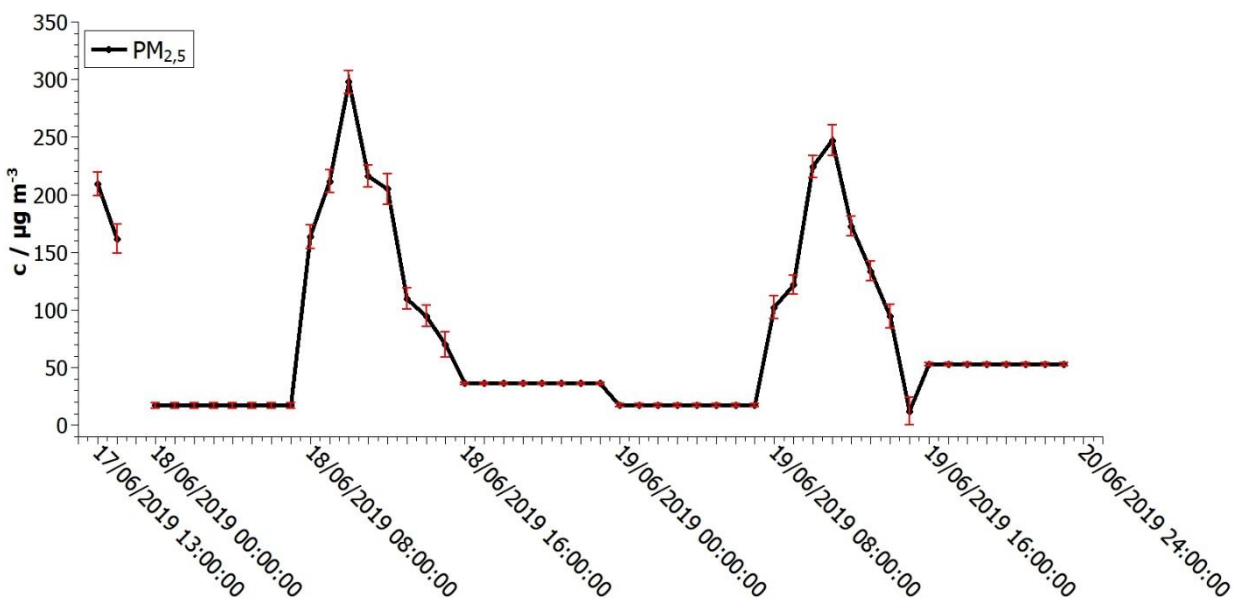
Tablica 7 Prosječne koncentracije fine frakcije lebdećih čestica u metalnoj radionici i pridružene vrijednosti standardne pogreške te godišnji prosjek dnevnih koncentracija čestica izmjerenih u centru grada.

<b>PM<sub>2,5</sub></b>	<b><math>c</math> (radionica) <math>\pm</math> SE (<math>\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	<b><math>c</math> (grad) <math>\pm</math> SE (<math>\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	<b><math>c</math> (radionica) / <math>c</math>(grad)</b>
<b>Tijekom radnog vremena</b>	158 $\pm$ 17	11	14
<b>Izvan radnog vremena</b>	28 $\pm$ 7		2,5

U tablici 7 prikazane su prosječne koncentracije fine frakcije lebdećih čestica tijekom i izvan radnog vremena dobivene uzorkovanjem PTFE filtara tijekom 50 h. Naime, zbog određenih problema koji su se dogodili na dan 17.6.2019. prilikom uzorkovanja s ciklonskim uzorkivačem, mogla su se iskoristiti samo 2 satna filtra zbog čega se nije uzorkovalo 72 h (3 dana) nego samo 50 h (2 dana + 2 satna filtra od 17.6.2019.).

Naime, prema podacima iz tablice 7 vidljivo je da se tijekom radnog vremena radionice odvija najveća produkcija čestica, odnosno tijekom radnog vremena prosječna koncentracija fine frakcije lebdećih čestica je 6 puta veća od prosječne koncentracije čestica izvan radnog vremena.

Nadalje, napravljena je usporedba prosječnih koncentracija čestica izmjerenih u radionici i prosječne dnevne koncentracije PM<sub>2,5</sub> u centru grada iz članka [15]. Rezultati pokazuju da su prosječne koncentracije fine frakcije u radionici za obradu metala tijekom radnog vremena oko 14 puta veće od prosječne koncentracije lebdećih čestica emitiranih u središtu grada. Međutim, koncentracija čestica izvan radnog vremena je oko 3 puta veća koncentracije u centru grada što znači da s prestankom radne aktivnosti koncentracija čestica u radionici opada i postaje usporediva s koncentracijom čestica u centru grada.



Slika 6.11 Koncentracije fine frakcije lebdećih čestica u metalnoj radionici i pridružene standardne pogreške (razdoblje od 17.6 do 19.6.2019. s tim da su od dana 17.6. dostupna samo dva uzorka).

Prema slici 6.11 vidljivo je da su koncentracije fine frakcije lebdećih čestica znatno povišene svaki dan od 8:00 do 16:00 sati, a to je upravo radno vrijeme metalne radionice tijekom kojeg se produciraju lebdeće čestice. Također, iz grafa se može uočiti kako se tijekom oba dana maksimumi koncentracija (do 300 µg·m<sup>-3</sup>) postižu oko 11:00 sati, nakon čega koncentracije počinju opadati.

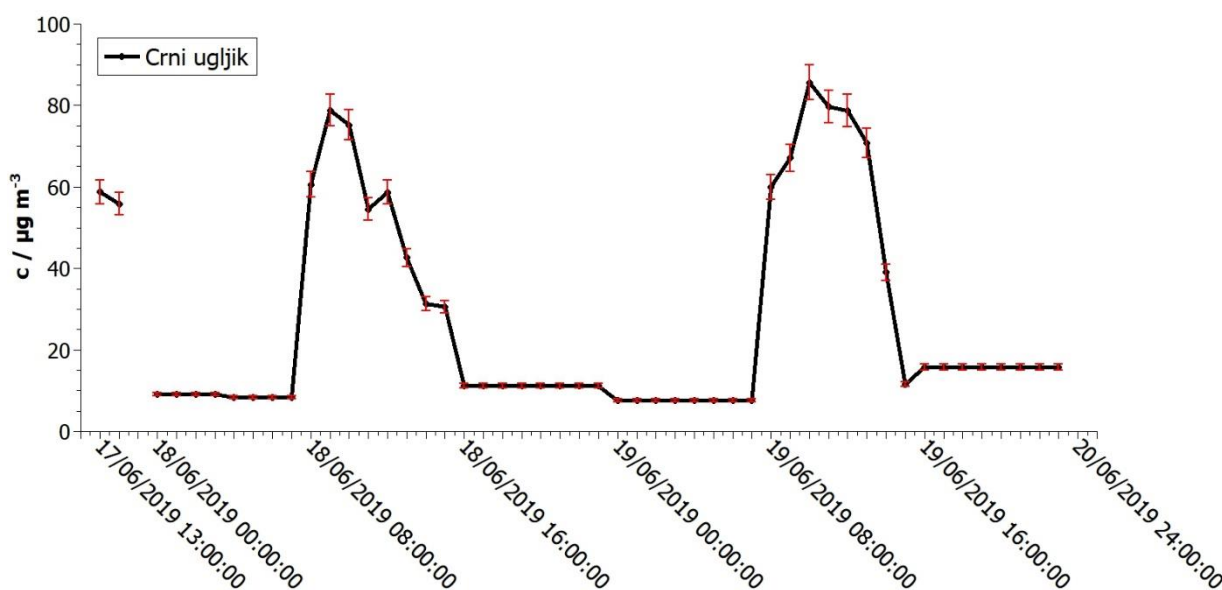
#### 6.4. Koncentracije crnog ugljika u finoj frakciji lebdećih čestica

Određivanje koncentracije crnog ugljika sadržanog u finoj frakciji lebdećih čestica provedeno je nedestruktivnom optičkom metodom opisanom u odlomku (5.3.).

Tablica 8 Prosječne koncentracije crnog ugljika u metalnoj radionici i pridružene vrijednosti standardne pogreške te godišnji prosjek dnevnih koncentracija crnog ugljika izmjerenih u centru grada.

Crni ugljik	$c$ (radionica) $\pm$ SE (µg·m <sup>-3</sup> )	$c$ (grad) $\pm$ SE (µg·m <sup>-3</sup> )	$c$ (radionica) / $c$ (grad)
Tijekom radnog vremena	58 $\pm$ 5	3,3	18
Izvan radnog vremena	10 $\pm$ 2		3

U tablici 8 prikazane su prosječne koncentracije i standardne pogreške volumne koncentracije crnog ugljika sadržanog na deponiranim filtrima iz metalne radionice. Na temelju podataka iz tablice 8 može se zaključiti kako su koncentracije crnog ugljik oko 6 puta veće tijekom nego izvan radnog vremena. Također, napravljena je usporedba s koncentracijom crnog ugljika iz članka [15] izmjenjenog u centru grada Rijeke. Vidljivo je kako je tijekom radnog vremena prosječna koncentracija crnog ugljika u metalnoj radionici 18 puta veće od prosječne koncentracije izmjerene u središtu grada dok se ta razlika u koncentraciji smanjuje s prestankom produkcije lebdećih čestica. Odnosno, izvan radnog vremena koncentracija crnog ugljika u radionici je oko 3 puta veća od koncentracije izmjerene u Rijeci.



Slika 6.12 Ukupne koncentracije crnog ugljika u metalnoj radionici i pridružene standardne pogreške (razdoblje od 17.6. do 19.6.2019. s tim da su od dana 17.6. dostupna samo 2 uzorka).

Ako usporedimo slike 6.11 i 6.12 vidimo da krivulja koncentracija crnog ugljika gotovo savršeno prati krivulju ukupnih koncentracija lebdećih čestica u radionici. Maksimalne koncentracije crnog ugljika tijekom uzorkovanog perioda iznose oko  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  što je iznad očekivanja jer crni ugljik uglavnom nastaje nepotpunim sagorijevanjem u industriji, prometu, požarima i slično dok se u radionici u kojoj se provelo uzorkovanje najviše obavljaju poslovi poput rezanja, brušenja i montiranja. Procesima obrade metala primarno se produciraju teški metali poput željeza, mangana,

aluminija i slično pa nije bilo za očekivati da će se crni ugljik producirati u tolikoj mjeri. Međutim, objašnjenje proizlazi iz toga da crni ugljik nije jedini element koji doprinosi apsorpciji nego su u uzorku prisutni i drugi elementi koji apsorbiraju svjetlost i koji svojim udjelom doprinose koncentraciji.

## 6.5. Ukupne koncentracije elemenata u finoj frakciji lebdećih čestica

### 6.5.1. Glavni elementi

Glavni elementi u finoj frakciji lebdećih čestica su oni čije su ukupne koncentracije najveće, a to su u ovom istraživanju: Fe, S, K i Ca.

U tablici 9 prikazane su prosječne vrijednosti koncentracija glavnih elemenata u finoj frakciji i pridružene standardne pogreške koncentracija glavnih elemenata, prosječna koncentracija PM<sub>2,5</sub> te udio pojedinog elementa u finoj frakciji lebdećih čestica. Prosječne koncentracije navedene u tablici 9 zabilježene su tijekom radne aktivnosti u radionici za obradu metala.

Tablica 9 Prosječne koncentracije glavnih elemenata i PM<sub>2,5</sub> zabilježene tijekom radne aktivnosti u radionici.

ELEMENT	$c$ (radionica) $\pm$ SE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Udio elementa u PM <sub>2,5</sub> (%)
Fe	2,90 $\pm$ 0,99	1,8
S	0,92 $\pm$ 0,07	0,6
K	2,95 $\pm$ 0,38	1,9
Ca	1,21 $\pm$ 0,38	0,8
PM <sub>2,5</sub>	158 $\pm$ 17	

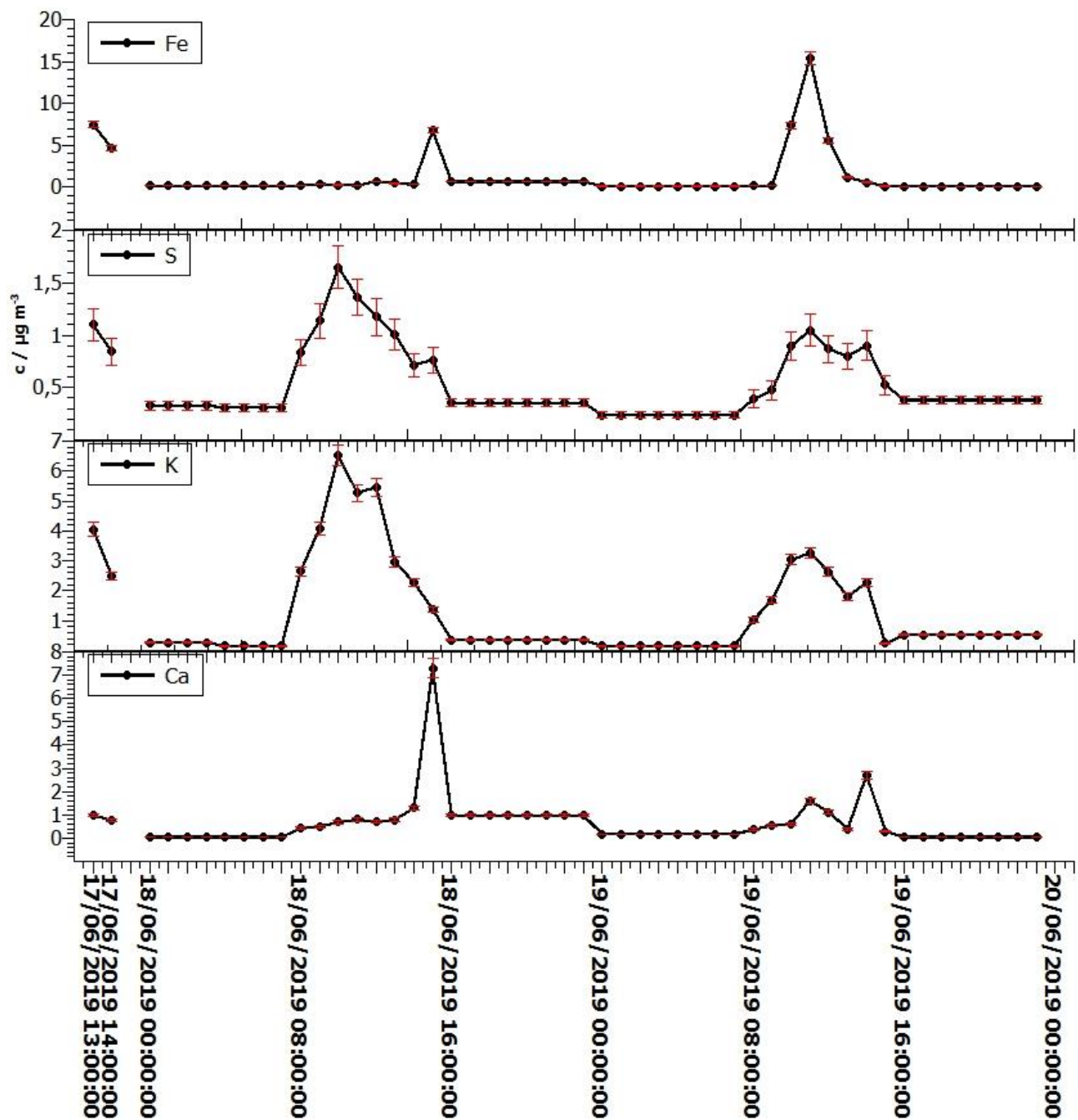
Prema podacima iz tablice 9 može se lako uočiti kako su kalij i željezo najzastupljeniji elementi tj. elementi s najvećim prosječnim koncentracijama i najvećim udjelom (oko 2 %) u finoj frakciji lebdećih čestica. Nakon njih najzastupljeniji elementi su kalcij i sumpor (oko 1%).

Naime, željezo je tipičan element koji nastaje procesima obrade metala kao što su rezanje i varenje pa visoke koncentracije željeza u ovom istraživanju ne iznenađuju. Ako usporedimo izmjerenu

koncentraciju željeza od  $2,90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  s propisanom graničnom vrijednosti navedenom u tablici 1 za željezov (III) oksid ( $4000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) vidimo da je prosječna koncentracija željeza izmjerena u radionici daleko ispod granične vrijednosti izloženosti propisane u Hrvatskoj. Ipak, željezo pripada skupini metala koji mogu imati štetan utjecaj na zdravlje zbog čega je potrebno voditi računa o prekomjernom izlaganju.

Nadalje, kalij je element koji se primarno emitira procesima gorenja, međutim provedeno istraživanje nije obavljeno u zimskim mjesecima kada se produciraju velike količine kalija prilikom grijanja kućanstava pa nije potpuno jasno zbog čega su koncentracije kalija čak veće i od koncentracije željeza u analiziranoj radionici. Ipak, može se pretpostaviti kako su u radionici korištene neke vrste materijala koje u svom sastavu imaju kalij (npr. neke boje ili legure) pa se time može objasniti povećana emisija čestica koje sadrže kalij.

Uz željezo i kalij u analiziranoj radionici izmjerene su koncentracije kalcija i sumpora koje su dominirale nad koncentracijama ostalih elemenata prisutnih u finoj frakciji lebdećih čestica. Sumpor i kalcij također nisu elementi koji se primarno emitiraju nekim tehnikama obrade metala. Sumpor je element koji se najviše producira prilikom sagorijevanja u prometu, ali nalazi primjenu u procesima legiranja čelika dok je kalcij tipičan element za krško područje koji se često upotrebljava u sastavu legura aluminija. Na osnovu toga, možemo zaključiti kako su ti elementi jednim velikim dijelom prisutni radi povišenih koncentracija u vanjskoj atmosferi, ali zbog primjene u industrijama čelika i aluminija postoji mogućnost da su jednim dijelom emitirani i pri obradi materijala u čijem se sastavu nalaze [16], [17].

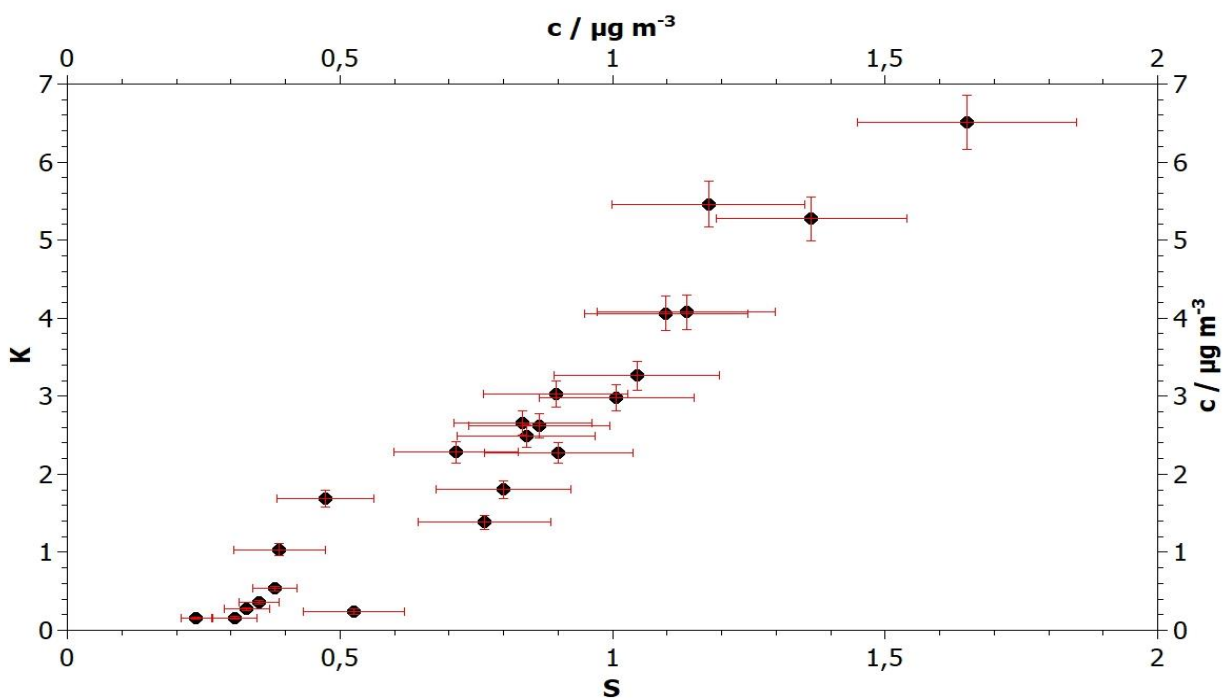


Slika 6.13 Volumne koncentracije i pridružene pogreške koncentracija glavnih elemenata u finoj frakciji lebdećih čestica.

Slika 6.13 prikazuje volumne koncentracije glavnih elemenata sadržanih u finoj frakciji lebdećih čestica. Iz slike možemo uočiti kako su najuočljiviji skokovi za vrijeme radnog vremena od 8:00 do 16:00 sati. Štoviše, dana 18.6. tijekom cijelog radnog vremena uočljive su povišene

koncentracije kalija i sumpora, a pred kraj radnog vremena naglo se uočava veliki skok koncentracije željeza i kalcija. Tijekom dana 19.6. ponovno se primjećuju povišene koncentracije sumpora i kalija te jedan veliki skok u koncentraciji željeza i manji skok u koncentraciji kalija pred kraj radnog vremena. Zbog nedostatka informacija o kojoj se vrsti i tehnici obrade materijala radi ne mogu se donijeti točni zaključci o tome na koji način i zbog čega se produciraju ovi elementi. Međutim, može se primijetiti da se kalij i željezo emitiraju samo u pojedinim epizodama što znači da sve aktivnosti koje obavljaju u radionici ne produciraju te elemente dok su kalij i sumpor konstantno prisutni kao posljedica resuspenzije.

Istodobno, na temelju podataka sa slike 6.13 možemo zaključiti kako su pogreške veće što su izmjerene koncentracije elemenata manje. Glavni razlog je to što su niske koncentracije bliske minimalnoj vrijednosti koncentracije koja se može izmjeriti s 99 % pouzdanosti pa je zbog toga intenzitet pozadinskog zračenja veći od intenziteta linija u spektru što na kraju rezultira većom statističkom pogreškom. Prema dobivenom grafovima zaključujemo da je najveća statistička pogreška pridružena volumnim koncentracijama sumpora dok je u slučaju željeza najmanja jer je željezo najzastupljeniji element, prisutan u najvećim koncentracijama.



Slika 6.14 Korelacija između kalija i sumpora.

Slika 6.14 pokazuje veliku pozitivnu korelaciju između koncentracija kalija i sumpora, a to pokazuje i izračunati koeficijent korelacije  $r = 0,97$ . Izrazito velika korelacija između kalija i sumpora je očekivana budući da su to tipično vanjski elementi koji nastaju izgaranjem u prometu i u procesima gorenja. Oni elementi koji pokazuju veliku korelaciju obično nastaju zajedno tj. može se reći da potječu iz istog izvora.

Na temelju godišnjeg prosjeka dnevnih koncentracija elemenata iz članka [15] izmjerenih u centru grada Rijeke napravljena je usporedba s prosječnim koncentracijama elemenata izmjerenih u radionici za obradu metala tijekom radnog vremena. U tablici 10 prikazane su prosječne elementne koncentracije u radionici i centru grada te njihovi omjeri koji pokazuju koliko su puta koncentracije elemenata veće u radionici nego u gradu.

*Tablica 10 Prosječne elementne koncentracije u radionici izmjerene tijekom radnog vremena i prosječne elementne koncentracije izmjerene u gradu.*

<b>ELEMENT</b>	<b><math>c</math> (radionica) <math>\pm SE</math></b> <b>(<math>\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	<b><math>c</math> (grad) <math>\pm SE</math></b> <b>(<math>\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	<b><math>c</math> (radionica) /</b> <b><math>c(\text{grad})</math></b>
Fe	$2,90 \pm 0,99$	0,10	29
S	$0,92 \pm 0,07$	0,63	1,5
K	$2,95 \pm 0,38$	0,12	25
Ca	$1,21 \pm 0,38$	0,09	14

Dobiveni omjeri iz tablice 10 pokazuju da su prosječne koncentracije željeza, kalija i kalcija izmjerene tijekom radne aktivnosti u radionici puno veće od koncentracija u vanjskoj atmosferi tj. od onih izmjerenih u gradu Rijeci. Tako je na primjer koncentracija željeza 29 puta veća u radionici nego u vanjskom zraku jer je željezo element koji se očekivano emitira procesima obrade metala. Međutim, prosječna koncentracija sumpora je usporediva na obje lokacije. Sumpor je tipično vanjski element koji se emitira sagorijevanjem pa se njegova povišena koncentracija u radionici može objasniti prisustvom zraka koji se iz atmosfere infiltrira u radionicu.



### 6.5.2. Elementi u tragovima

Elementi u tragovima su oni elementi čije su koncentracije izrazito niske, ali opet dovoljno visoke da bi ih mogli detektirati.

U tablici 11 prikazane su prosječne vrijednosti koncentracija elemenata u tragovima prisutnih u finoj frakciji i pridružene standardne pogreške koncentracija, prosječna koncentracija PM<sub>2,5</sub> te udio pojedinog elementa u finoj frakciji lebdećih čestica. Prosječne koncentracije navedene u tablici 11 zabilježene su tijekom radne aktivnosti u radionici za obradu metala.

Tablica 11 Prosječne koncentracije elemenata u tragovima i PM<sub>2,5</sub> zabilježene tijekom radne aktivnosti u radionici.

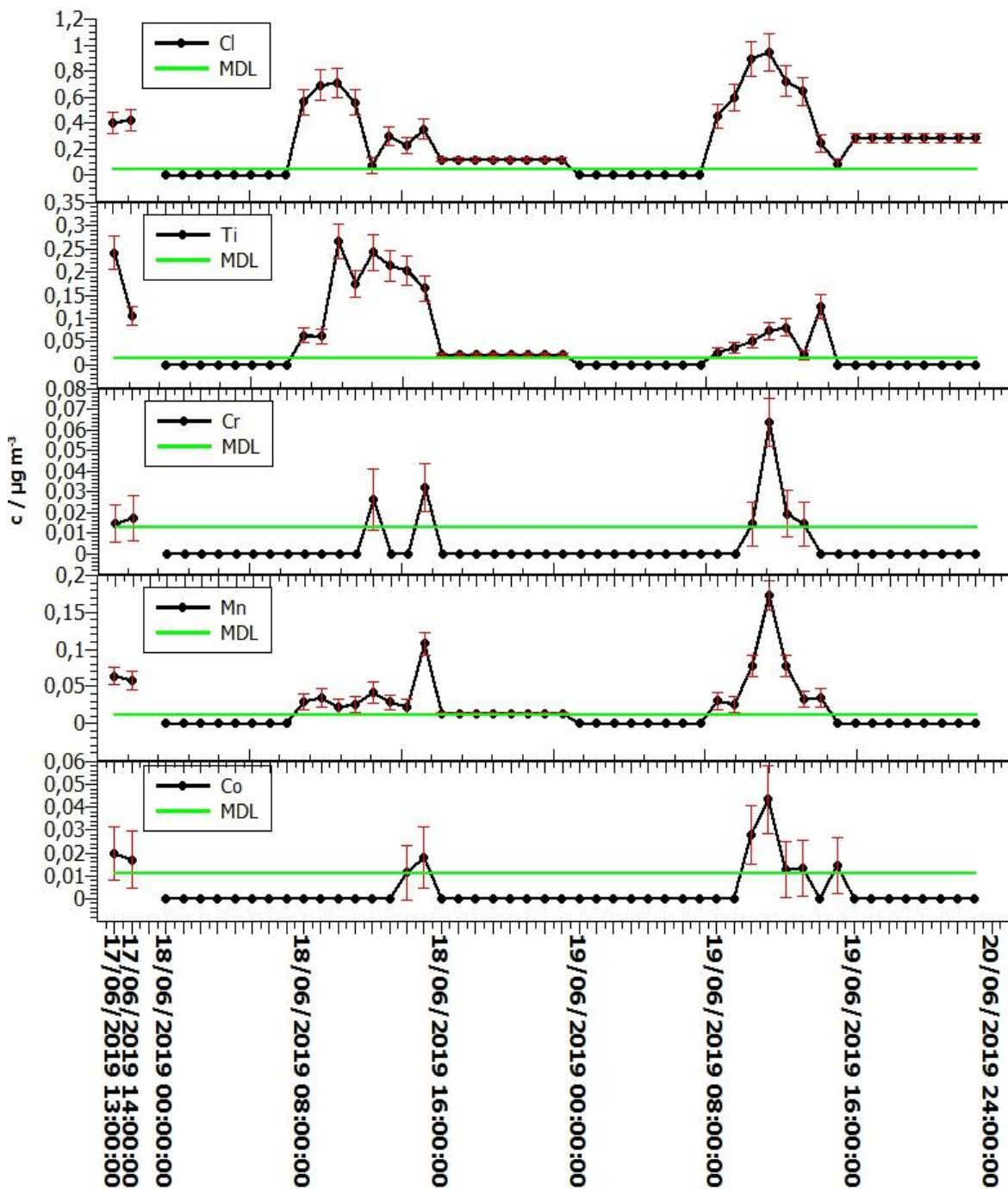
ELEMENT	$c$ (radionica) $\pm$ SE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Udio elementa u PM <sub>2,5</sub> (%)
Cl	0,50 $\pm$ 0,06	0,3
Ti	0,12 $\pm$ 0,02	0,1
Cr	0,011 $\pm$ 0,004	0,01
Mn	0,05 $\pm$ 0,01	0,03
Co	0,010 $\pm$ 0,003	0,01
Ni	0,016 $\pm$ 0,003	0,01
Cu	0,22 $\pm$ 0,05	0,1
Zn	0,33 $\pm$ 0,12	0,2
Pb	0,03 $\pm$ 0,01	0,02
PM <sub>2,5</sub>	158 $\pm$ 17	

Na temelju podataka iz tablice 11 vidi se da su najzastupljeniji elementi u tragovima: klor, cink i bakar. Svi detektirani elementi u tragovima pripadaju tipičnim metalima (osim klora) koji nastaju tijekom proizvodnje i obrade materijala u metalnim radionicama jer se pretežito nalaze u sastavu materijala koji se obrađuju ili su u sastavu alata koji se koriste pri obradi. Titan je poznat kao element koji se zbog dobre prekrivne moći vrlo često koristi u bojama te se zbog velike čvrstoće upotrebljava i za izradu raznih alata. Mangan je kovina vrlo slična željezu zbog čega se kao i titan

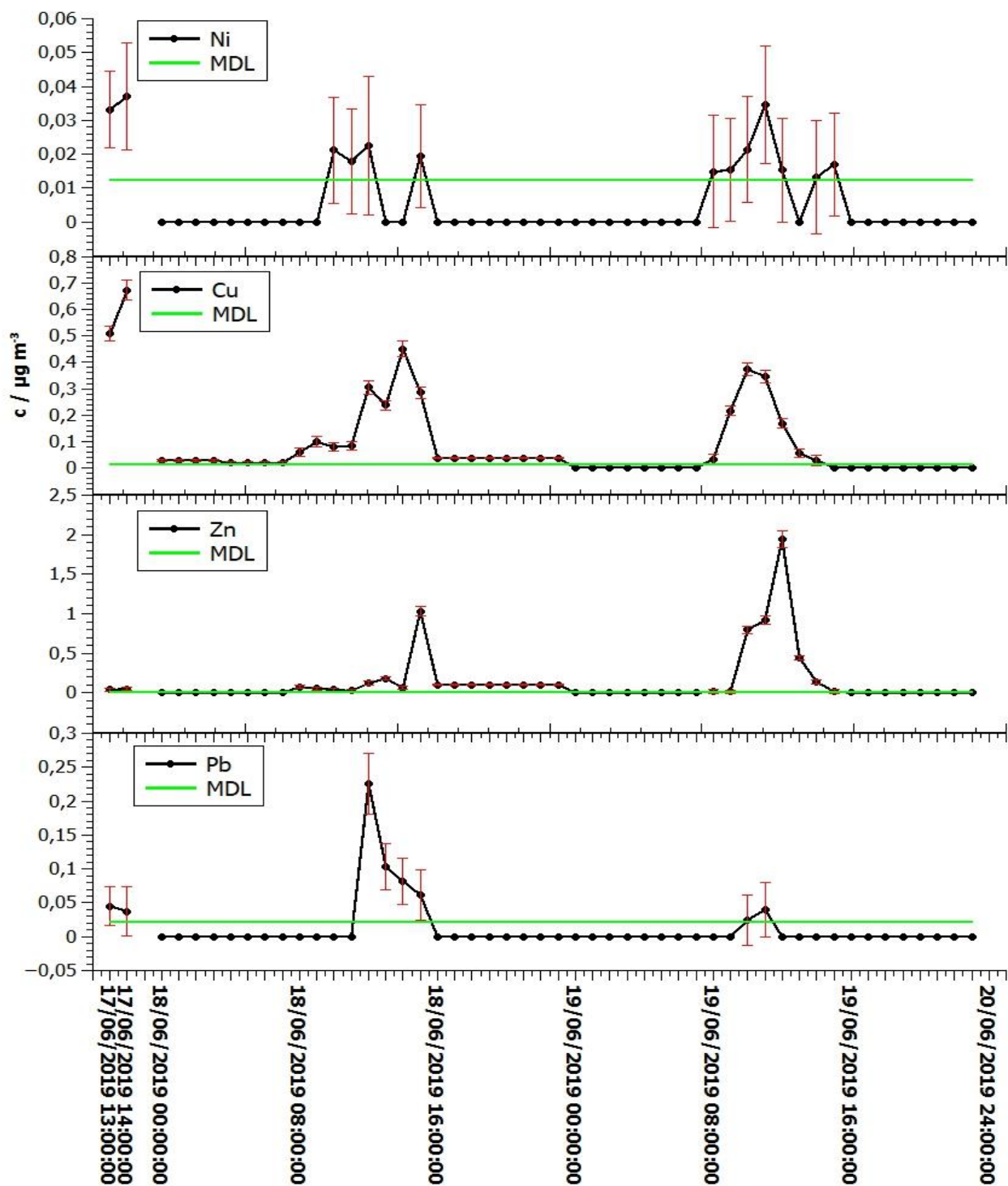
često upotrebljava pri izradi alata i strojeva. Bakar i cink sastavni su dio gotovo svih strojeva, a nikal i krom se vrlo često upotrebljavaju u legurama [18]–[23].

Svi ovi elementi mogu imati štetne posljedice na čovjeka ako dođe do izloženosti prevelikim koncentracijama. U odlomku (2.3.) opisano je štetno djelovanje svih elemenata osim klora, titana i kobalta. Naime, klor je element koji već i u malim količinama nadražuje sluznicu nosa, grla i dišnih puteva te može uzrokovati bronhitis dok izloženost velikim koncentracijama titana može uzrokovati pad imuniteta zbog koje se javljaju razne infekcije. Također, kobalt se smatra otrovnim metalom koji u prekomjernim količinama može dovesti do problema sa srcem [24]–[27].

Zanimljivo je uočiti da je u sastavu lebdećih čestica detektirana i vrlo niska koncentracija olova. Ponovno radi nedostatka informacija teško je zaključiti zbog čega je olovo prisutno, odnosno kojom tehnikom obrade ili zbog kojeg obrađivanog materijala je nastalo. No, važno je napomenuti kako za koncentraciju olova ne postoji donja sigurna granica izloženosti zbog čega i najniže koncentracije treba uzeti u obzir kao potencijalno opasne po zdravlje.



Slika 6.15 Volumne koncentracije i pridružene pogreške elemenata u tragovima prisutnih u finoj frakciji lebdećih čestica te minimalna koncentracija koja se može izmjeriti za pojedini element (MDL-zeleni pravac).



Slika 6.16 Volumne koncentracije i pridružene pogreške elemenata u tragovima prisutnih u finoj frakciji lebdećih čestica te minimalna koncentracija koja se može izmjeriti za pojedini element (MDL-zeleni pravac).

Slike 6.15. i 6.16. prikazuju volumne koncentracije elemenata u tragovima izmjerene u radionici za obradu metala. Budući da se neke od koncentracija tih elemenata nalaze ispod MDL-a (eng. *minimum detection limit*) tj. minimalne granice detekcije na grafovima su te koncentracije izjednačene s nulom jer to nisu vrijednosti koncentracija koje smo izmjerili nego su samo linije u spektru nastale kao posljedica fluktuacija. Na temelju toga možemo zaključiti da su Cr, Co, Ni i Pb elementi s najmanjim udjelom u finoj frakciji lebdećih čestica, a posljedično i elementi s najmanjim izmjerenim koncentracijama od kojih se veliki dio nalazi ispod MDL-a.

Osim toga, na temelju slike 6.15 i 6.16 ponovno uočavamo najveću produkciju elemenata zabilježenu u vremenskom intervalu od 8:00 do 16:00 sati. Najviše se uočavaju skokovi u koncentracijama klora i cinka te mali skokovi u koncentraciji bakra. Naime, klor se znatno emitira tijekom cijelog radnog vremena, a u nekim trenucima koncentracije postižu maksimum nakon čega postepeno opadaju dok postaju bliske nuli tek tijekom noći. Dana 18.6. osim značajnijih produkcija klora, cinka, bakra i titana može se primijetiti i mali skok u koncentraciji olova. Tijekom posljednjeg dana uzorkovanja uočavamo dominantnu emisiju cinka popraćenu značajnom emisijom klora i nešto manje intenzivnom emisijom bakra. Osim spomenutih elemenata, detektirane su i vrlo niske koncentracije kroma, mangana, kobalta i nikla koje su cijelo vrijeme varirale oko nule ili su se neznatno povisile.

Također, Slike 6.15 i 6.16 mogu se komentirati na identičan način kao graf na slici 6.14 što znači da su najveće statističke pogreške za elemente čija je koncentracija najmanja. U ovom slučaju, najveće su pogreške pridružene volumnim koncentracijama nikla, kobalta, kroma i olova budući da su to elementi prisutni u najmanjim koncentracijama dok su pogreške pridružene volumnim koncentracijama klora bakra i cinka najmanje.

Tablica 12 Prosječne elementne koncentracije u radionici izmjerene tijekom radnog vremena i prosječne elementne koncentracije izmjerene u gradu.

<b>ELEMENT</b>	<b><math>c</math> (radionica) <math>\pm SE</math> (<math>\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	<b><math>c</math> (grad) <math>\pm SE</math> (<math>\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	<b><math>c(\text{radionica})/c(\text{grad})</math></b>
Ti	0,12 $\pm$ 0,02	0,0037	32
Cr	0,011 $\pm$ 0,004	0,002	5,5
Mn	0,05 $\pm$ 0,01	0,0053	10
Ni	0,016 $\pm$ 0,003	0,00074	22
Cu	0,22 $\pm$ 0,05	0,0066	33
Zn	0,33 $\pm$ 0,12	0,013	26
Pb	0,03 $\pm$ 0,01	0,0047	6

Na temelju podataka iz znanstvenog članka [15] o godišnjim prosjecima dnevnih koncentracija elemenata fine frakcije lebdećih čestica izmjerenih u centru grada Rijeke napravljena je usporedba s izmjerenim koncentracijama elemenata prisutnih u metalnoj radionici tijekom radne aktivnosti (tablica 12). U prvom stupcu tablice nalaze se koncentracije elemenata izmjerene u radionici, u drugom stupcu su koncentracije zabilježene u centru grada, a u trećem stupcu se nalaze njihovi omjeri. Na temelju dobivenih omjera možemo zaključiti kako su koncentracije elemenata produciranih u metalnoj radionici nekoliko puta veće od koncentracija onih elemenata nastalih u centru grada. Tako su na primjer koncentracije titana i bakra oko 30 puta veće u radionici nego u gradu dok je najmanji zabilježen omjer koncentracija za olovo gdje su koncentracije olova 6 puta manje u gradu nego u radionici za obradu metala.

## 7. ZAKLJUČAK

U svrhu ovog diplomskog rada provedeno je preliminarno istraživanje s ciljem procjene rizika izloženosti radnika česticama koje nastaju u njihovoj radnoj atmosferi. Provedena su dva različita uzorkovanja u radionici za proizvodnju i obradu aluminijske stolarije smještene u predgrađu Rijeke. Prvo uzorkovanje provedeno je pomoću optičkog uzorkivača u razdoblju od 29.5 do 16.6.2019., a drugo pomoću ciklonskog uzorkivača u razdoblju od 17.6. do 19.6.2019. godine.

Podaci dobiveni optičkim uzorkivačem pokazuju kako se krupnije čestice brže talože, odnosno deponiraju od sitnijih što je u skladu s našim očekivanjima. Iz tog razloga sitnije čestice predstavljaju veću opasnost od krupnijih jer mogu nesmetano ući u respiratorni sustav i prodrijeti u krvotok.

Nadalje, na temelju uzorkovanih filtara analiziranih u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci određene su ukupna koncentracija fine frakcije lebdećih čestica, ukupna koncentracija crnog ugljika u finoj frakciji te koncentracije 13 različitih elemenata: S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn i Pb. Većina detektiranih elemenata smatra se opasnim po zdravlje ukoliko dolazi do dugotrajne i učestale izloženosti. Iako su ovim istraživanjem izmjerene koncentracije elemenata znatno niže od graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima u Republici Hrvatskoj ipak je potrebno biti na oprezu jer se tom regulativom odobrava rad u prostorima u kojima je koncentracija čestica veća i od onih tijekom jedne pješčane oluje.

Na kraju, uspoređene su prosječne koncentracije elemenata izmjerene u radionici tijekom radne aktivnosti i prosječne dnevne koncentracije elemenata izmjerene u centru grada Rijeke. Dobiveni rezultati pokazuju da su koncentracije elemenata nastalih u radionici od 2 do 33 puta veće od onih izmjerenih u središtu grada.

Iako je ovim radom utvrđeno da se procesima obrade metala produciraju neki od teških metala opasnih po zdravlje čovjeka te su izmjerene koncentracije emitiranih čestica izrazito povišene tijekom radne aktivnosti (nekoliko puta veće od onih emitiranih u centru grada) ipak nije moguće donijeti stroge zaključke o štetnosti lebdećih čestica jer je riječ o nedovoljno temeljitom ispitivanju provedenom u relativno kratkom vremenskom razdoblju.

## 8. LITERATURA

- [1] O. Boucher, *Atmospheric Aerosols: Properties and Climate Impacts*. Springer Netherlands, 2015.
- [2] S. Ramachandran, *Atmospheric Aerosols: Characteristics and Radiative Effects*, 1 edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2018.
- [3] D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999.
- [4] I. Colbeck i M. Lazaridis, *Aerosol Science: Technology and Applications*. 2014.
- [5] J. M. Antonini, M. D. Taylor, A. T. Zimmer, i J. R. Roberts, „Pulmonary responses to welding fumes: role of metal constituents“, *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, sv. 67, izd. 3, str. 233–249, velj. 2004.
- [6] H. S. Ashby, „Welding Fume in the Workplace Preventing potential health problems through proactive controls“, 2002.
- [7] M. Čargonja, G. Žauhar, i I. Orlić, „Analysis of aerosols in indoor working environment by X-ray fluorescence technique (XRF)“, *Radiation and Applications in Physics, Chemistry, Biology, Medical Sciences, Engineering and Environmental Sciences*, sv. 2, izd. 3, str. 220–225, sij. 2018.
- [8] „:: Propisi.hr ::“. [Na internetu]. Dostupno na: <http://www.propisi.hr/print.php?id=8955&print=1>. [Pristupljeno: 05-ruj-2019].
- [9] H. Krasnov, I. Katra, P. Koutrakis, i M. Friger, „Contribution of dust storms to PM10 levels in an urban arid environment“, *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, sv. 64, str. 89–94, sij. 2014.
- [10] P. Brouwer, *Theory of XEF: getting acquainted with the principles*. Almelo: PANalytical BV, 2003.
- [11] C. Vandecasteele, *Modern methods for trace element determination* /. Chichester ; Wiley, c1993.
- [12] V. Desnica, „Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu analizu (XRF) kao jedinstveni instrument za in situ elementnu karakterizaciju objekata kulturne baštine“, *Godišnjak zaštite spomenika kulture Hrvatske*, sv. 33/34, izd. 33/34, str. 187–196, 2009.
- [13] A. Lieberman, „Optical Particle Counting“, u *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, Ur. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, str. a1509.
- [14] G. Taha, G. P. Box, D. D. Cohen, i E. Stelcer, „Black Carbon Measurement using Laser Integrating Plate Method“, *Aerosol Science and Technology*, sv. 41, izd. 3, str. 266–276, tra. 2007.
- [15] „Characteristics of aerosol pollution in the vicinity of an oil refinery near Rijeka, Croatia - Čargonja - 2019 - X-Ray Spectrometry - Wiley Online Library“. [Na internetu]. Dostupno na: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.3052>. [Pristupljeno: 14-ruj-2019].
- [16] S. Kumari, R. Pillai, i C. Pai, „Role of calcium in aluminium based alloys and composites“, *International Materials Reviews*, sv. 50, str. 216–238, kol. 2005.
- [17] A. S. Keh i L. H. Van Vlack, „Microstructure of Iron-Sulfur Alloys“, *JOM*, sv. 8, izd. 8, str. 950–958, kol. 1956.
- [18] J. Kruger, „Zinc Alloys: Corrosion“, u *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, i P. Veyssière, Ur. Oxford: Elsevier, 2001, str. 9883.
- [19] M. Niinomi, „Titanium Alloys“, u *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, R. Narayan, Ur. Oxford: Elsevier, 2019, str. 213–224.



- [20] D. K. Behera, P. Tripathi, i A. K. Chaubey, „Effect of Nickel on Mechanical Properties of Alloy Steel Produced by Powder Metallurgy“, *Materials Today: Proceedings*, sv. 5, izd. 1, Part 1, str. 1704–1710, sij. 2018.
- [21] A. Goharian i M. R. Abdullah, „7 - Bioinert Metals (Stainless Steel, Titanium, Cobalt Chromium)“, u *Trauma Plating Systems*, A. Goharian, Ur. Elsevier, 2017, str. 115–142.
- [22] R. H. Eric, „Chapter 1.10 - Production of Ferrous Alloys“, u *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, Ur. Boston: Elsevier, 2014, str. 477–532.
- [23] J. R. Davis, *Copper and Copper Alloys*. ASM International, 2001.
- [24] K. T. Kim, M. Y. Eo, T. T. H. Nguyen, i S. M. Kim, „General review of titanium toxicity“, *Int J Implant Dent*, sv. 5, ožu. 2019.
- [25] M. C. Botelho *i ostali*, „Effects of titanium dioxide nanoparticles in human gastric epithelial cells in vitro“, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, sv. 68, izd. 1, str. 59–64, velj. 2014.
- [26] L. Leyssens, B. Vinck, C. Van Der Straeten, F. Wuyts, i L. Maes, „Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects“, *Toxicology*, sv. 387, str. 43–56, srp. 2017.
- [27] G. W. Hoyle i E. R. Svendsen, „Persistent effects of chlorine inhalation on respiratory health“, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, sv. 1378, izd. 1, str. 33–40, 2016.