

Elementna analiza lebdećih čestica u radionici za obradu metala

Buljat, Antonella

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:194:561879>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI

FAKULTET ZA FIZIKU

Antonella Buljat

**ELEMENTNA ANALIZA LEBDEĆIH ČESTICA U
RADIONICI ZA OBRADU METALA**

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

FAKULTET ZA FIZIKU

Diplomski studij Fizika

Smjer: Fizika i znanost o okolišu

Antonella Buljat

**ELEMENTNA ANALIZA LEBDEĆIH ČESTIACA
U RADIONICI ZA OBRADU METALA**

Diplomski rad

Mentor: dr. sc. Marija Čargonja

Rijeka, 2022.

Zahvale

Želim se zahvaliti svojoj mentorici dr. sc. Mariji Čargonji što mi je pružila čast da izradim ovaj diplomski rad pod njezinim vodstvom. Hvala na ukazanom povjerenju, pomoći, savjetima, uloženom trudu i vremenu te pruženim prilikama.

Zahvaljujem i doc. dr. sc. Darku Mekteroviću, voditelju Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku, na korisnim diskusijama tijekom izrade ovog rada.

Posebno hvala mom Šimi na podršci, ohrabrivanju i strpljenju.

Veliko hvala mojoj obitelji, koja je bila uz mene tijekom cijelog studija i koja me uvijek gurala naprijed.

Ovaj rad posvećujem svojoj majci jer sve što sam postala i što se nadam da ću postati, dugujem njoj – svom anđelu.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LEBDEĆE ČESTICE.....	2
2.1. Podjela lebdećih čestica	2
2.2. Lebdeće čestice na otvorenom prostoru.....	4
2.3. Lebdeće čestice u zatvorenom prostoru	6
2.3.1. Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala.....	7
3. XRF TEHNIKA	9
3.1. XRF spektrometar.....	11
4. MATERIJALI I METODE.....	13
4.1. Ciklonski uzorkivač čestica.....	13
4.2. Optički uzorkivač čestica	16
4.3. Uzorkovanje lebdećih čestica u radionici za obradu metala	17
4.3.1. Prva jedinica radionice.....	18
4.3.2. Druga jedinica radionice	18
4.3.3. Treća jedinica radionice	19
4.3.4. Četvrta jedinica radionice	19
4.3.5. Peta jedinica radionice	20
4.4. Određivanje ukupne koncentracije lebdećih čestica.....	20
4.5. Elementna analiza pomoću XRF tehnike.....	20
5. REZULTATI I DISKUSIJA.....	25
5.1. Ukupne i elementne koncentracije	25
5.2. Koncentracije dobivene optičkim uzorkivačem	43
6. ZAKLJUČAK.....	50
LITERATURA	51

POPIS SLIKA.....	54
POPIS TABLICA	57

SAŽETAK

Lebdeće čestice predstavljaju sve u zraku što nije plin. To su jako sitne čestice sačinjene od različitih organskih i anorganskih tvari suspendiranih u zraku kojeg udišemo na otvorenom, ali i u zatvorenim prostorima. Zatvoreni radni prostori radionica često sadrže izvore lebdećih čestica, koje mogu predstavljati značajan zdravstveni rizik za radnike. U ovom radu istraživale su se lebdeće čestice u radionici za obradu metala smještenoj u Rijeci. Uzorkovanje je provedeno u razdoblju od 25. 4. 2022. do 29. 4. 2022., u 5 jedinica radionice, gdje su glavni izvori lebdećih čestica brušenje, MAG zavarivanje, TIG zavarivanje i rezanje čelika. Uzorkovalo se tijekom radnog vremena, kada se očekuje značajna produkcija. Cilj je bio karakterizirati navedene tehnike obrade metala prema emisiji lebdećih čestica i usporediti izmjerene koncentracije s koncentracijama tipičnim za vanjski zrak na području Rijeke..

Prikupljani su polusatni uzorci, s izuzetkom jedne jedinice u kojoj su se prikupljali satni uzorci. Uzorci su prikupljani na tanke teflonske filtre pomoću ciklonskog uzorkivača čestica. Ukupno su prikupljena 53 uzorka, uključujući 47 polusatnih i 6 satnih. Ukupne masene koncentracije dobivene su gravimetrijskom metodom, a elementna analiza izvršena je XRF tehnikom. Određene su koncentracije S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb i Bi. Uzorkovanje je provedeno i optičkim uzorkivačem čestica, koji je prikupljao podatke u jednakim vremenskim intervalima kao i ciklonski, ali u finijoj vremenskoj rezoluciji. Osim masenih koncentracija, optičkim uzorkivačem dobivene su i brojčane koncentracije i to za 6 raspona optičkih veličina, od 0,3 do 10 μm . Na taj način dobivena je i raspodjela čestica po veličini.

Dobiveni rezultati pokazuju da koncentracije finih lebdećih čestica i pojedine elementne koncentracije u jedinicama radionice dosežu znatno veće vrijednosti od koncentracija tipičnih za vanjski zrak u Rijeci. Štoviše, prosječne koncentracije finih lebdećih čestica najčešće su odgovarale indeksu kvalitete zraka izuzetno loše. Pokazano je i da se koncentracije te prisutnost nekih metala razlikuju ovisno o tehnici obrade. Također, u svim jedinicama najmanje čestice bile su brojčano najprisutnije.

Ključne riječi: lebdeće čestice, obrada metala, ciklonski uzorkivač, optički uzorkivač, XRF

1. UVOD

Onečišćeni zrak štetno utječe na ljudsko zdravlje i okoliš. Jedan od indikatora kvalitete zraka su lebdeće čestice, za koje se smatra da imaju veći utjecaj na zdravlje od bilo kojeg drugog onečišćivača. Ističu se fine lebdeće čestice ($PM_{2,5}$), čiji je aerodinamički promjer manji od $2,5\ \mu m$. One nesmetano prodiru u dišni sustav i dospjevaju u krvotok, stoga mogu uzrokovati čitav niz bolesti. Svjetska zdravstvena organizacija procjenjuje da zbog izloženosti $PM_{2,5}$ na otvorenom, ali i u zatvorenim prostorima, godišnje umre više milijuna ljudi.

Provedena su brojna istraživanja kako bi se predvidio i spriječio negativan utjecaj lebdećih čestica. Prvenstveno se radi o istraživanjima na otvorenom, ali velik dio njih proveden je i u zatvorenim prostorima. Određeni broj istraživanja tako je napravljen u radionicama za obradu metala. U takvim radionicama obradom metala se produciraju lebdeće čestice s velikim udjelom teških metala, koji predstavljaju opasnost za zdravlje radnika. Većinom su se proučavale lebdeće čestice producirane zavarivanjem.

U ovom radu proučavale su se lebdeće čestice producirane brušenjem, MAG i TIG zavarivanjem te rezanjem čelika, s ciljem njihove karakterizacije. Očekivale su se znatno veće koncentracije metala od onih tipičnih za vanjski zrak u Rijeci. Također se očekivalo da se koncentracije metala razlikuju ovisno o tehnici obrade.

Pomoću XRF tehnike snimljeni su spektri uzoraka prikupljenih ciklonskim uzorkivačem te su određene $PM_{2,5}$ i elementne koncentracije. Određene su i brojčane koncentracije čestica na temelju mjerenja provedenih optičkim uzorkivačem čestica.

2. LEBDEĆE ČESTICE

Lebdeće čestice definiraju se kao smjesa čestica u krutom i/ili tekućem stanju suspendiranih u atmosferi. Zbog negativnog utjecaja na ljudsko zdravlje i okoliš predmet su brojnih istraživanja. Stoljećima ranije bila je poznata njihova povezanost s plućnim bolestima, o čemu svjedoči opis utjecaja prašine na dišne organe, talijanskog liječnika Ramazzinija iz 1700. g. (Franco i Franco, 2001). Lebdeće čestice imaju važnu ulogu u okolišnim problemima poput globalnog zatopljenja, fotokemijskog smoga, oštećenja stratosferskog ozona i loše kvalitete zraka. Može se reći da je njihov utjecaj na klimu prepoznat još 44 pr. Kr., kada je erupcija vulkana Etne bila povezana s hladnim ljetima i lošim žetvama.

Da bi se neka čestica mogla smatrati lebdećom česticom mora biti dovoljno malena da može dovoljno dugo boraviti u atmosferi. Veličine lebdećih čestica obuhvaćaju nekoliko redova veličine, krećući se u rasponu od 0,001 μm do 100 μm . Širok raspon rezultat je složenih procesa nastanka i uklanjanja iz atmosfere te međusobnih interakcija. Zadržavanje u atmosferi, optička svojstva, udisanje i prodiranje lebdećih čestica u ljudski organizam ovise upravo o njihovoj veličini.

2.1. Podjela lebdećih čestica

Prema načinu te izvoru emisije lebdeće čestice dijele se na primarne i sekundarne te prirodne i antropogene. Primarne lebdeće čestice izravno se emitiraju u atmosferu i uglavnom su prirodnog podrijetla. S druge strane, sekundarne nastaju neizravno, kemijskim reakcijama kojima iz prirodnih i antropogenih plinova u atmosferi nastaju čestice u krutom i tekućem stanju. U primarnim lebdećim česticama prirodnog podrijetla dominiraju morska sol i pustinjska prašina, koje nastaju djelovanjem vjetra, stoga njihova produkcija značajno ovisi o brzini vjetra. Crni ugljik najzastupljenija je komponenta u primarnim lebdećim česticama anorganskog podrijetla, a nastaje nepotpunim izgaranjem fosilnih goriva i biomase. Od sekundarnih lebdećih čestica ističu se anorganske tvari, kao što su sulfati, nitrati i amonijak. Izvor emisije određuje kemijski sastav lebdećih čestica pa se tako u glavne komponente ubrajaju kloridi, elementni i crni ugljik, sulfati, nitrati, amonijak, voda i materijali prisutni u sastavu Zemljine kore (Ramachandran, 2018.; Colbeck i Lazaridis, 2014.).

Izvori lebdećih čestica emitiraju čestice različitih veličina pa postoji podjela i prema veličini. Kada su čestice sfernog oblika, njihova veličina opisuje se vlastitim polumjerom ili promjerom. Međutim, budući da je većina čestica nepravilnog oblika uvedeni su drugi parametri za opis njihove veličine. Najčešće se koristi aerodinamički promjer, koji se definira kao promjer sferne čestice jedinične gustoće, koja bi se u mirnom zraku i pri istim atmosferskim uvjetima (istoj temperaturi, tlaku i relativnoj važnosti) gibala istom ravnotežnom brzinom kao i dotična čestica. Još se koristi i Stokesov promjer, čija je jedina razlika u odnosu na aerodinamički što uključuje gustoću čestice. (Colbeck i Lazaridis, 2014.)

Temeljna podjela lebdećih čestica prema veličini je na fine, aerodinamičkog promjera manjeg od $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$, eng. *Particulate Matter*) i grube, aerodinamičkog promjera od $2,5$ do $10\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5-10}$). U finim česticama sadržane su i ultrafine ($\text{PM}_{0,1}$), čiji je aerodinamički promjer manji od $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Fine čestice uglavnom potječu od kemijskih reakcija plinova u atmosferi, dok su grube čestice tipično rezultat abrazije ili resuspenzije. Fine čestice dalje se mogu podijeliti na akumulacijski mod ($0,1 - 1\text{ }\mu\text{m}$), Aitkenov mod ($10 - 100\text{ nm}$) i nukleacijski mod ($1 - 10\text{ nm}$), pri čemu su čestice Aitkenovog i nukleacijskog moda ultrafine čestice. Molekule plina tipično su veličine $10^{-4} - 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}$. Njihovom nukleacijom nastaju ultrafine čestice, koje procesima kondenzacije i koagulacije brzo prelaze u fine čestice. Daljnji rast čestica je sporiji jer su prevelike da bi brzo rasle kondenzacijom i jer se gibaju manjim brzinama, što usporava koagulaciju. Čestice koje nastaju kondenzacijom akumuliraju se i tvore akumulacijski mod (Jacob, 1999.).

Ovisno o veličini, lebdeće čestice imaju različita vremena zadržavanja u atmosferi. Vrijeme zadržavanja označava vrijeme tijekom kojeg čestica boravi u atmosferi prije nego što se iz nje ukloni. Uklanjanje iz atmosfere odvija se suhim i mokrim procesima taloženja. Tako se grube čestice uklanjaju iz atmosfere oborinama i suhim taloženjem, dok su fine čestice premalene za suho taloženje pa se uglavnom uklanjaju oborinama. Jaenicke (1993.) je utvrdio da zbog uklanjanja oborinama vrijeme zadržavanja čestica u troposferi varira od 1 do 3 tjedna. Analizom životnog ciklusa lebdećih čestica Textor i suradnici (2006.) pokazali su da se većina komponenata poput sulfata, crnog ugljika, organske tvari i prašine zadržava u atmosferi 4 – 9 dana, dok se morska sol zadržava 1 – 2 dana. Čestice akumulacijskog moda najduže se zadržavaju u atmosferi. Manje čestice kraće se zadržavaju jer brzo prelaze u veće, a veće se pak brže istalože. U ukupnoj masenoj koncentraciji stoga dominira akumulacijski mod, koji ima ključnu ulogu u raspršenju i apsorpciji svjetlosti, smanjujući vidljivost u atmosferi. Grube

čestice dominiraju u područjima izloženim značajnom utjecaju morskog spreja i zemljane prašine (Colbeck i Lazaridis, 2014.).

Masena koncentracija lebdećih čestica obično se računa za određeni raspon aerodinamičkih veličina (PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1), koji je povezan s različitim dubinama prodiranja čestica u dišni sustav čovjeka. Lebdeće čestice kroz nos ili usta ulaze u dišni sustav i one promjera većeg od 10 μm ne predstavljaju problem jer ih čovjek iskašlje, iskiše ili proguta. Međutim, čestice promjera između 2,5 i 10 μm zadržavaju se u gornjem dijelu dišnog sustava, a manje od 2,5 μm prodiru u pluća. Najmanje od njih mogu ući u plućne alveole i tako dospjeti u krvotok, potencijalno stvarajući ozbiljne zdravstvene probleme manifestirane u vidu kardiovaskularnih i bolesti dišnog sustava (Colbeck i Lazaridis, 2014.).

2.2. Lebdeće čestice na otvorenom prostoru

Kao što je ranije spomenuto, ljudi su već stoljećima svjesni negativnog učinka lebdećih čestica u vanjskom zraku na ljudsko zdravlje i klimu. Prema posljednjim dostupnim podacima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, eng. *World Health Organization*), procjenjuje se da svake godine oko 4,2 milijuna ljudi umre od bolesti uzrokovanih onečišćenjem finim lebdećim česticama na otvorenom (WHO, 2021.). O značajnosti utjecaja lebdećih čestica na klimu svjedoči izvješće Međuvladinog panela o klimatskim promjenama (IPCC, eng. *Intergovernmental Panel on Climate Change*), koje procjenjuje da od početka industrijalizacije suspenzije lebdećih čestica u zraku čine 20 % udjela u efektu staklenika (Colbeck i Lazaridis, 2014.).

Zbog ozbiljnosti problema uzrokovanih onečišćenjem zraka, u Europi i ostatku svijeta donesena je zakonska regulativa za kontrolu kvalitete zraka. Ulaskom u Europsku uniju Republika Hrvatska prihvatila je njezinu pravnu stečevinu pa je tako na snazi Zakon o zaštiti zraka, čije su odredbe u skladu s aktima Europske Unije (NN 127/19, 57/22). Na temelju članka 20. ovog Zakona, donesena je Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku, kojom su propisane granične vrijednosti (GV) i ciljne vrijednosti (CV) za $PM_{2,5}$, PM_{10} te Ni, As, Cd, Pb i benzo(a)piren¹ u PM_{10} (tablica 1) (NN/77/20 (1465)).

¹ Benzo(a)piren je policiklički aromatski ugljikovodik (PAU) kemijske formule $C_{20}H_{12}$, koji se često koristi kao indikator prisutnosti PAU u hrani i zraku.

Tablica 1. Granične (GV) i ciljne vrijednosti (CV) za pojedine lebdeće čestice u vanjskom zraku propisane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN/77/20 (1465)).

Onečišćujuća tvar	Ograničenje	Vrijeme usrednjavanja	$c/\mu\text{g m}^{-3}$
PM_{2,5}	GV	kalendarska godina	20
PM₁₀	GV	kalendarska godina	40
PM₁₀	GV	24 h	50
Ni u PM₁₀	CV	kalendarska godina	0,02
As u PM₁₀	CV	kalendarska godina	0,006
Cd u PM₁₀	CV	kalendarska godina	0,005
Pb u PM₁₀	GV	kalendarska godina	0,5
Benzo(a)piren u PM₁₀	CV	kalendarska godina	0,001

Praćenje onečišćujućih tvari definiranih Uredbom provodi se na mjernim postajama za praćenje kvalitete zraka državne mreže, mjernim postajama jedinica regionalne i lokalne samouprave, Grada Zagreba i mjernim postajama onečišćivača. Postaje državne mreže u nadležnosti su Državnog hidrometeorološkog zavoda, koji je zajedno s nadležnim upravnim tijelima ostalih postaja dužan dostaviti Ministarstvu gospodarstva i održivog razvoja izvorne i validirane podatke kvalitete zraka. Ti su podaci javno dostupni na portalu „Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj“. Kvaliteta zraka na pojedinoj postaji opisuje se indeksom kvalitete zraka, koji se temelji na koncentraciji 5 ključnih onečišćujućih tvari: PM_{2,5}, PM₁₀, NO₂, O₃ i SO₂. Razina indeksa određuje se prema najvišoj izmjerenoj koncentraciji jedne od onečišćujućih tvari, sukladno tablici 2.

Tablica 2. Tablica za određivanje indeksa kvalitete zraka. Sve koncentracije navedene su u $\mu\text{g m}^{-3}$ (Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj).

Onečišćujuća tvar	Razina indeksa (na osnovi koncentracija u $\mu\text{g m}^{-3}$)					
	Dobro	Prihvatljivo	Umjereno	Loše	Vrlo loše	Izuzetno loše
PM_{2,5}	0-10	10-20	20-25	25-50	50-75	75-800
PM₁₀	0-20	20-40	40-50	50-100	100-150	150-1200
NO₂	0-40	40-90	90-120	120-230	230-340	340-10000
O₃	0-50	50-100	100-130	130-240	240-380	380-800
SO₂	0-100	100-200	200-350	350-500	500-750	750-1250

2.3. Lebdeće čestice u zatvorenom prostoru

Osim na otvorenom, ljudi su izloženi utjecaju lebdećih čestica i u zatvorenom prostoru, bilo u kućanstvima ili na radnim mjestima. Svjetska zdravstvena organizacija procjenjuje da godišnje oko 3,2 milijuna ljudi umre od onečišćenja zraka korištenjem neprimjerenih goriva za kuhanje i grijanje. Također, oko 450 000 smrtnih slučajeva povezuje se s profesionalnom izloženošću onečišćenom zraku u zatvorenom. (WHO, 2022.)

Lebdeće čestice istraživale su se u raznim zatvorenim prostorima. Primjerice, provedena su istraživanja u kemijskim laboratorijima (Žitnik i sur., 2010.), dentalnim ordinacijama (Helmia i sur. 2007.), školama (Fromme et al., 2008.), stambenim prostorima (Williams i sur., 2000.) i ugostiteljskim objektima (Bohanon i sur., 2003.). Paralelnim uzorkovanjem vanjskog zraka i zraka u školskim učionicama Fromme i suradnici pokazali su da lebdeće čestice u vanjskom zraku utječu na kvalitetu zraka u zatvorenom prostoru. Osim toga, pokazali su da je resuspenzija, u njihovom slučaju uzrokovana fizičkom aktivnošću učenika, važan izvor grubih lebdećih čestica.

Diljem svijeta uvedeni su propisi u svrhu zaštite zdravlja radnika u zatvorenim radnim prostorima. Primjerice, Američka konferencija vladinih industrijskih higijeničara (ACGIH, eng. *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) objavila je popis 600 kemikalija za koje su utvrđene granične vrijednosti (GV). Otprilike 300 od njih može se pronaći u sastavu lebdećih čestica, što ukazuje na važnost istraživanja lebdećih čestica u zatvorenom radnom prostoru (Colbeck i Lazaridis, 2014.). U Republici Hrvatskoj granične vrijednosti izloženosti (GVI) i kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti (KGVI) u ukupnoj (U) i respirabilnoj (R) prašini propisane su Pravilnikom o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/2009 (300)). Respirabilne čestice nisu definirane Pravilnikom, ali mogu se aproksimirati s PM_{2,5}. GVI je Pravilnikom definirana kao granica prosječne koncentracije tvari u zraku na radnom mjestu u zoni disanja radnika, pri standardnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, koja prema dosadašnjim saznanjima ne dovodi do oštećenja zdravlja pri svakodnevnom osmosatnom radu (uz normalne mikroklimatske uvjete i umjereno fizičko naprezanje). KGVI definira se kao koncentracija kemikalije kojoj radnik može bez opasnosti od oštećenja zdravlja biti izložen kroz kraće vrijeme. Izloženost takvoj koncentraciji opasne tvari smije trajati najviše 15 min i ne smije se ponoviti više od 4 puta tijekom radnog vremena, a između dvije izloženosti mora proći najmanje 60 min. U tablici 3 prikazane su granične vrijednosti izloženosti opasnim tvarima interesantne za ovaj rad.

Tablica 3. Granične vrijednosti izloženosti (GVI) i kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti (KGVI) opasnim tvarima u ukupnoj (U) i respirabilnoj (R) prašini propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/2009 (300)).

Tvar	GVI(U)/mg m⁻³	GVI(R)/ mg m⁻³	KGVI(U)/mg m⁻³
TiO₂	10	4	
Cr	2		
Mn	0,5		
Fe₂O₃	10	4	
Ni	0,5		
Cu	1		2
ZnO	5		10
Pb	0,15		

Iz tablice 3 se može primijetiti da su Pravilnikom za većinu tvari propisane samo granične vrijednosti u ukupnoj prašini, dok je izloženost radnika finim lebdećim česticama zanemarena. Usporedbom tablica 2 i 3 može se uočiti da granične vrijednosti pojedinih tvari u zatvorenom radnom prostoru mogu dosežati vrijednosti koncentracija PM_{2,5} i PM₁₀ koje odgovaraju izuzetno lošoj kvaliteti vanjskog zraka. Štoviše, prema ovom Pravilniku radnici smiju biti izloženi koncentracijama Fe₂O₃ i TiO₂ gotovo dvostruko većim od prosječnih koncentracija lebdećih čestica u pješčanoj oluji (Krasnov i sur., 1995.). Da bi se propisane vrijednosti trebale preispitati pokazalo je i nedavno istraživanje, kojim je utvrđeno deponiranje metala u biološkim uzorcima radnika radionica za obradu metala, iako prosječne koncentracije lebdećih čestica nisu bile ni približne propisanim graničnim vrijednostima izloženosti (Čargonja, 2020.).

2.3.1. Lebdeće čestice u radionicama za obradu metala

Jedan od zatvorenih radnih prostora sa značajnom produkcijom lebdećih čestica je radionica za obradu metala, gdje se različitim tehnikama obrade metala, poput zavarivanja, brušenja i rezanja, emitiraju lebdeće čestice s visokim koncentracijama teških metala. Istraživanja su pokazala da se u najvećoj mjeri radi o finim i ultrafinim česticama, koje u ljudskom organizmu mogu uzrokovati smanjenje plućne funkcije, infekcije dišnih puteva, astmu, bronhitis, fibrozu i maligne bolesti (Antotnini, 2003.; Berlinger i sur., 2010.).

Poglavito su se istraživala svojstva lebdećih čestica emitiranih zavarivanjem i njihov utjecaj na zavarivače. Diljem svijeta oko 800 000 radnika zaposleno je kao zavarivač u punom radnom vremenu, dok više od milijun radnika obavlja poslove zavarivanja u sklopu svojih radnih obveza (Antonini, 2003.). Zavarivanjem se spajaju dijelovi metala sa ili bez korištenja dodatnog materijala, pri čemu se u praksi najčešće upotrebljava elektrolučno zavarivanje. To je zavarivanje taljenjem, u kojem se kao izvor topline koristi električni luk stvoren između osnovnog materijala i elektrode. Razlikuju se postupci s taljivom elektrodom, u kojima je dodatni materijal sama elektroda i postupci s netaljivom elektrodom, u kojima se koristi žica za zavarivanje. Neki od uobičajenih postupaka su elektrolučno zavarivanje taljivom elektrodom u zaštiti aktivnog plina, poznato kao MAG zavarivanje (od engleskog *Metal Active Gas welding*), ili u zaštiti inertnog plina poznato kao MIG (od engleskog *Metal Inert Gas welding*) te zavarivanje netaljivom volframovom elektrodom u zaštiti inertnog plina, poznatije kao TIG (od engleskog *Tungsten Inert Gas welding*). Zaštitni plinovi (obično Ar, He i CO₂) primjenjuju se kako bi se smanjile oksidacijske i druge reakcije, čime se dobiva kvalitetniji zavar. U inozemstvu je još čest izraz GMAW (od engleskog *Gas Metal Arc Welding*), koji obuhvaća MAG i MIG zavarivanje, odnosno zavarivanje s taljivom elektrodom u zaštitnoj plinskoj atmosferi.

Tijekom procesa zavarivanja metali iz osnovnog materijala i elektrode isparavaju i reagiraju sa zrakom stvarajući metalne okside koji kondenziraju i čine dim sačinjen većinom od respirabilnih čestica. Sastav dima razlikuje se ovisno o postupku zavarivanja, a ovisi o osnovnom materijalu, materijalu elektrode, zaštitnom plinu i tehnici, odnosno vještini samog zavarivača (Antonini, 2003.). Većinom se zavaruju željezne legure, odnosno različite vrste čelika, koje sadrže željezo, mangan, krom, nikal i razne druge elemente. Željezo je tako dominantna komponenta lebdećih čestica emitiranih zavarivanjem. Čestice željeza smatraju se neugodnom prašinom s malom vjerojatnošću uzrokovanja bolesti pluća nakon udisanja (Antonini, 2003.). Međutim, nakupljaju se u plućnim alveolama pa dugotrajna izloženost dimu od zavarivanja dovodi do sideroze pluća. Nehrđajući čelik sadrži krom, čija toksičnost ovisi o oksidacijskom stanju. Šesterovalentni krom prisutan u dimu klasificiran je kao kancerogen, dok je trovalentni krom inertan (Antonini, 2003.). Zavarivanjem elektrodama od nehrđajućeg čelika osim kroma emitira se nikal, također klasificiran kao kancerogen (Antonini, 2003.). Sve vrste čelika sadrže mangan, inače neophodan nutrijent. Njegova toksičnost također ovisi o oksidacijskom stanju, pri čemu se ističe divovalentni mangan. U povišenim koncentracijama mangan ima neurotoksične učinke. Udisanje visokih koncentracija mangana uzrokuje

manganizam, bolest središnjeg živčanog sustava nalik Parkinsonovoj bolesti (Jenkins i sur., 2005.). Radnici metalnih radionica izloženi su i cinku, prisutnom u pocinčanim materijalima i legurama, primjerice mjedi, leguri cinka i bakra. Bakar se osim u materijalima za obradu nalazi u sastavu elektroda, a njegove povišene koncentracije, kao i povišene koncentracije cinka, uzrokuju metalnu groznicu (Antonini, 2003.).

Osim teških metala prisutnih u dimu, zdravlje zavarivača ugrožavaju IR, vidljivo i UV zračenje, toksični plinovi poput CO, O₃ i NO_x te vibracije, buka i toplina (Antonini, 2003.). Zdravlje radnika dodatno ugrožava neadekvatna ventilacija i zaštitna oprema. Roesler i Woitowitz (1995.) opisali su slučaj zavarivača koji je obolio od fibroze pluća zbog izloženosti česticama željeza. Radio je 27 godina u zatvorenom prostoru s neadekvatnom ventilacijom i zaštitnom maskom.

3. XRF TEHNIKA

Fluorescencija rendgenskog zračenja (XRF, eng. *X-Ray Fluorescence*) je spektroskopska analitička tehnika za određivanje elementnog sastava uzorka. Ova tehnika je brza, nedestruktivna i zahtjeva minimalnu pripremu uzorka, koji može biti krutina, tekućina ili prah, što ju čini široko primjenjivom. Primjenjuje se u znanstvenim, medicinskim, farmaceutskim, industrijskim i forenzičkim istraživanjima.

XRF tehnika temelji se na detekciji sekundarnog (fluorescentnog) rendgenskog zračenja, nastalog izlaganjem uzorka primarnom rendgenskom zračenju. Primarno zračenje ionizira atome uzorka fotoelektričnim efektom, čime se stvaraju šupljine u njihovim unutarnjim ljuskama. Dozvoljenim prijelazima elektrona iz vanjskih ljuski u nastale šupljine emitira se karakteristično fluorescentno zračenje, što je u spektru vidljivo kao linija. Naime, svaki atom ima jedinstvene energijske razine, stoga je zračenje koje se emitira pri elektronskim prijelazima karakteristično za svaki atom. Mjerenjem energije tog zračenja moguće je odrediti koji su elementi prisutni u uzorku, odnosno provesti kvalitativnu analizu. Mjerenjem intenziteta emitiranog zračenja moguće je odrediti koliko je pojedinog elementa prisutno u uzorku, odnosno provesti kvantitativnu analizu. Ionizacijom atoma može doći i do Augerovog efekta, kada primjerice šupljinu u K ljusci popunjava elektron iz L ljuske, predajući energiju susjednom, Augerovom elektronu, koji biva izbačen. Ovaj efekt prevladava kod elemenata s malim atomskim brojevima, dok fluorescencija dominira kod elemenata velikih atomskih brojeva. Dakle, XRF tehnika nije učinkovita za elemente malih atomskih brojeva. Nadalje,

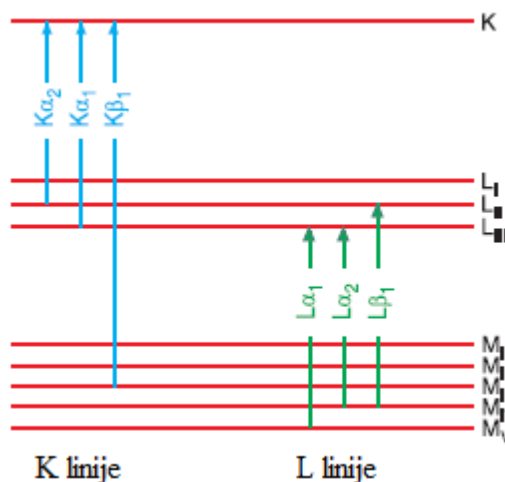
prolaskom rendgenskog zračenja kroz uzorak foton mijenja svoj smjer, pri čemu može izgubiti dio energije. Ako foton pri raspršenju ne gubi energiju radi se o elastičnom ili Rayleighovom raspršenju, a ako gubi energiju onda se radi o neelastičnom ili Comptonovom raspršenju. Rayleighovo raspršenje tipično je za elektrone s velikim energijama vezanja, odnosno na unutrašnjim ljuskama, a vjerojatnije je za manje energije primarnog zračenja i atome uzorka većeg atomskog broja. S druge strane, Comptonovo raspršenje tipično je za slabo vezane, gotovo slobodne elektrone u vanjskim ljuskama i vjerojatnije je što je atomski broj atoma uzorka manji. Raspršenjem i Augerovim efektom iz atoma uzorka ne emitira se zračenje, stoga to nisu poželjni procesi (Brouwer, 2010.).

Ovisnost energije prijelaza, odnosno pojedine linije spektra, o atomskom broju Z , dana je Moseleyevim zakonom:

$$E = hcR (Z - b)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1)$$

gdje je h Planckova konstanta, c brzina svjetlosti u vakuumu, R Rydbergova konstanta, b konstanta koja karakterizira danu liniju (za $K\alpha$ liniju $b = 1$), a m i n su glavni kvantni brojevi niže, odnosno više razine elektrona.

Postoji nekoliko načina za označavanje linija, od kojih su najčešće Siegbahnova i IUPAC (Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju, eng. *International Union for Pure and Applied Chemistry*) notacija. U Siegbahnovoj notaciji linija se označava prema ljusci u kojoj je nastala šupljina (K, L, M, ...), uz koju stoji grčko slovo ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) koje se odnosi na intenzitet linije. Primjerice, $K\alpha$ linija željeza najintenzivnija je linija željeza nastala izbacivanjem K elektrona. U IUPAC notaciji, uz ljusku u kojoj je nastala šupljina stoji ljuska iz koje dolazi elektron koji je popunjava. Primjerice, KL_{III} linija označava prijelaz iz L_{III} ljuske na K ljusku. Općenito, K linije su intenzivnije od L linija, koje su intenzivnije od M linija, itd. Na slici 1 prikazane su neke od linija označene prema Siegbahnovoj notaciji.



Slika 1. Prikaz nekih linija označenih prema Siegbahnovoj notaciji (Brouwer, 2010., prilagođeno).

3.1. XRF spektrometar

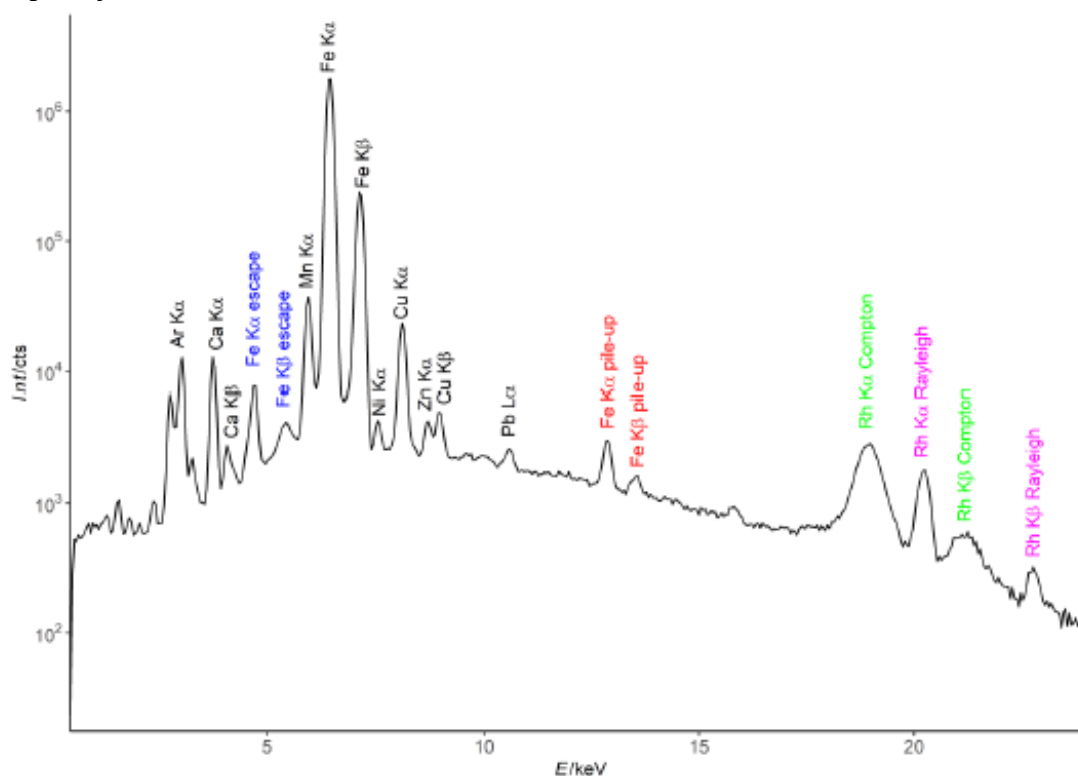
XRF spektrometar sastoji se od izvora zračenja, kolimatora, nosača za uzorak, detektora i multikanalnog analizatora. Kao izvor zračenja najčešće se koriste rendgenska cijev, radioaktivni izvor i sinkrotron. Ovisno o detektoru, razlikuju se energo-disperzivni (EDXRF, eng. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), koji je korišten u ovom radu, i valno-disperzivni (WDXRF, eng. *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*) spektrometri. Kod EDXRF spektrometara koriste se poluvodički detektori, primjerice silicijev driftni detektor (SDD, eng. *Silicon Drift Detector*) i silicijev/germanijev detektor s primjesama litija (Si(Li)/Ge(Li) detektor), dok se kod WDXRF spektrometara koriste plinski i scintilacijski detektori. Ulaskom sekundarnog zračenja u detektor stvara se električni signal, koji se pojačava i šalje u multikanalni analizator, gdje se mjeri broj impulsa u pojedinom rasponu napona, odnosno energije (pojedinom kanalu).

Dva važna svojstva detektora su rezolucija i efikasnost. Rezolucija označava sposobnost detektora da razlikuje različite energijske razine, prema tome što više energija detektor razlikuje, to mu je veća rezolucija. Efikasnost detektora definira se kao omjer broja detektiranih i dolaznih fotona. Pri malim energijama efikasnost se smanjuje zbog apsorpcije zračenja u zraku i berilijevom prozoru smještenom na ulazu u detektor. Zbog toga je poželjno da se XRF spektrometar nalazi u vakuumu.

Zračenje emitirano iz uzorka može pobuditi atome u detektoru čime dolazno zračenje gubi dio energije ekvivalentan energiji karakteristične linije atoma detektora. Primjerice energija $K\alpha$ linije Si iznosi oko 1,7 keV. Na taj se način detektiraju fotoni manjih energija od

onih emitiranih iz uzorka, a u spektru se osim karakterističnih linija javljaju *escape* linije, na energijama za 1,7 keV manjim od energija karakterističnih linija. Ukoliko u detektor istovremeno uđu dva fotona detektor će ih prepoznati kao jednog, čija energija odgovara zbroju energija ulaznih fotona. U spektru se tada javljaju *pile-up* linije, na energijama dvostruko većim od energija karakterističnih linija. *Escape* i *pile-up* linije mogu se preklapati s ostalim linijama u spektru i voditi na krive zaključke o elementima prisutnim u uzorku.

XRF spektar prikazuje ovisnost broja događaja zabilježenih u pojedinom kanalu (cts, eng. *counts*) o energiji. Spektar čine pozadina, linije karakterističnog zračenja, linije Rayleighevog i Comptonovog raspršenja te *escape* i *pile-up* linije. Pozadina je rezultat zakročnog zračenja emitiranog iz anode rendgenske cijevi, koja se izrađuje od metala poput Ag, Cu i Rh. Primjer spektra s označenim karakterističnim dijelovima prikazan je na slici 2. Spektar je snimljen u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu Fakulteta za Fiziku u Rijeci u svrhu elementne analize uzorka iz jedne metalne radionice (Čargonja, 2020.). Karakteristične linije Ar, Ca, Ti, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn i Pb u spektru su označene crnom bojom. Linije atoma anode, u ovom slučaju Rh, u spektru su vidljive kao linije Rayleighevog raspršenja označene ružičastom bojom. Uz njih su, na nešto nižim energijama, zelenom bojom označene linije Comptonovog raspršenja. *Escape* linije Fe označene su plavom bojom, a crvenom bojom označene su njegove *pile-up* linije.



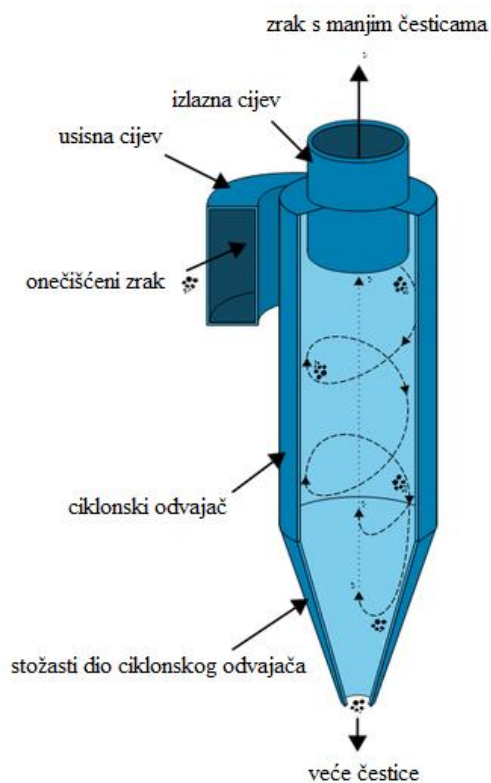
Slika 2. Primjer XRF spektra (Čargonja, 2020.).

4. MATERIJALI I METODE

Fine lebdeće čestice, PM_{2,5}, uzorkovane su u radionici za obradu metala smještenoj u Rijeci. Točna lokacija i naziv radionice nisu navedeni u radu zbog čuvanja anonimnosti. Radionica se sastoji od više jedinica, u kojima su glavni izvori lebdećih čestica brušenje, MAG i TIG zavarivanje te rezanje. Uzorci su prikupljeni tijekom 5 dana, svaki dan u drugoj jedinici i za vrijeme radnog vremena, kada se očekuje značajna produkcija. Uzorkovanje je provedeno ciklonskim uzorkivačem čestica, u razdoblju od 25. 4. 2022. g. do 29. 4. 2022. g. Također su prikupljeni podaci s optičkim uzorkivačem čestica. Ukupne masene koncentracije određene su gravimetrijskom metodom, a elementna analiza izvršena je pomoću XRF tehnike.

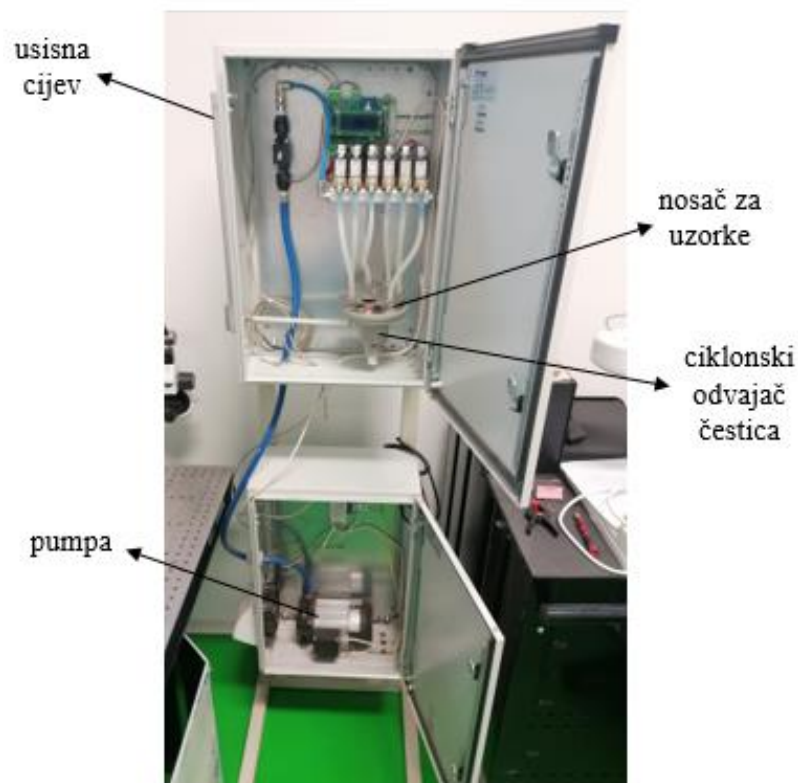
4.1. Ciklonski uzorkivač čestica

Ciklonskim uzorkivačem čestica lebdeće čestice prikupljane su na politetrafluoretilenske (PTFE) filtre, poznatije kao teflonske, promjera 25 mm i širine pora 3 µm. Teflonski dio filtra obavlja plastični prsten pa površina filtra dostupna česticama za deponiranje iznosi 2,3 cm² (u daljnjem tekstu *S* – površina depozita). Uzorkivač se sastoji od pumpe, usisne cijevi, ciklonskog odvajača i nosača za uzorke. Onečišćeni zrak pumpom se usisava kroz usisnu cijev postavljenu na visini od 1,7 m, što odgovara prosječnoj visini udaha čovjeka. U ciklonskom odvajaču stvara se zračni vrtlog i lebdeće čestice se uslijed djelovanja centrifugalne sile gibaju prema stožastom dijelu ciklonskog odvajača. Veće čestice udaraju u stijenke i padaju na dno, a manje se uzdižu prema filtrima (slika 3). Veličina čestica koje dolaze do filtra određena je protokom zraka kroz uzorkivač. Ako protok zraka iznosi oko 20 L/min, znači da do filtra dolaze čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 µm.



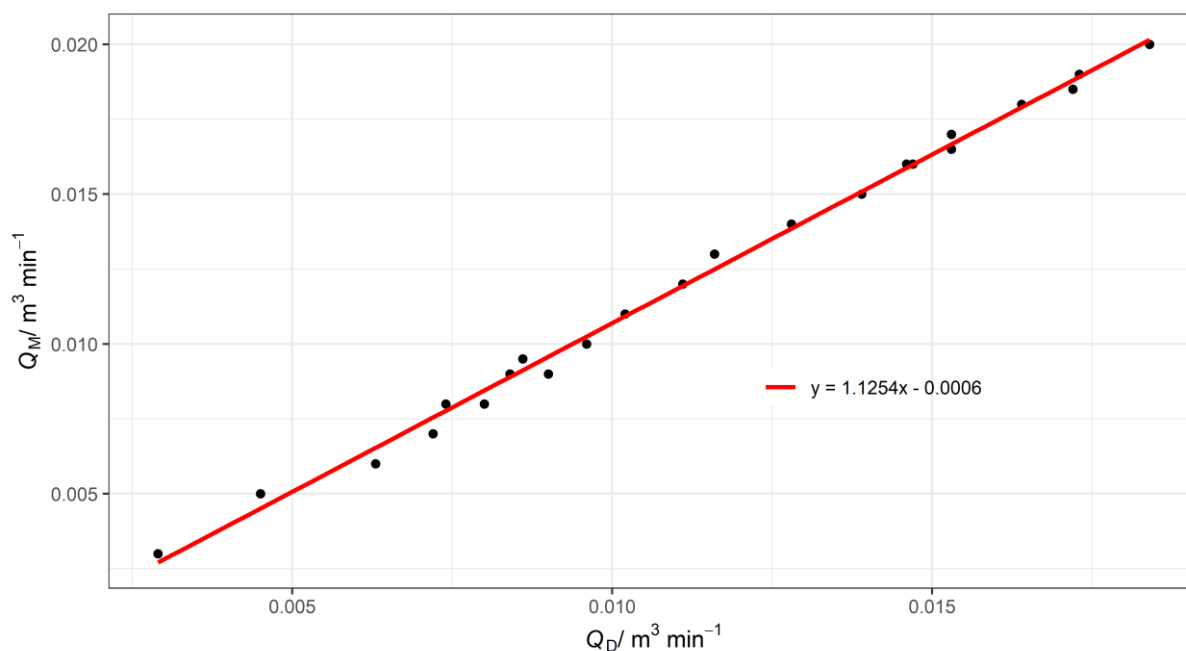
Slika 3. Shematski prikaz ciklonskog odvajača čestica (Burnett, 2007., prilagođeno).

Za potrebe ovog rada korišten je ciklonski uzorkivač Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci, konstruiran prema ANSTO ASP uzorkivaču (ANSTO, eng. *Australian Nuclear Science and Technology Organisation*). Uzorkivač s označenim sastavnim dijelovima prikazan je na slici 4.



Slika 4. Ciklonski uzorkivač Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci.

Prije početka uzorkovanja digitalni mjerač protoka zraka ugrađen u ciklonski uzorkivač kalibriran je pomoću 2 mehanička mjerača. Na mehaničkim mjeračima reguliran je protok zraka (Q_M) i za svaku vrijednost očitavao se protok zraka na digitalnom mjeraču (Q_D). Podaci su prikazani grafički, a dobiveni kalibracijski pravac dan je na slici 5. Nakon uzorkovanja vrijednosti protoka zraka kroz filtre uvrštene su u jednadžbu kalibracijskog pravca, pri čemu je vrijednost odsječka na y osi množena s vremenom uzorkovanja. Time su dobiveni korigirani volumeni potrebni za određivanje koncentracije lebdećih čestica.



Slika 5. Kalibracijski pravac protoka zraka kroz ciklonski uzorkivač.

4.2. Optički uzorkivač čestica

Princip rada optičkog uzorkivača temelji se na detekciji svjetlosti raspršene na česticama. Glavni dijelovi uzorkivača su laser, komora, optički sustav i fotodetektor. Zrak sa suspendiranim česticama ulazi u komoru, kroz koju prolazi laserska svjetlost raspršujući se na česticama. Optički sustav raspršenu svjetlost fokusira na fotodetektor, koji svjetlosni signal pretvara u električni. Intenzitet signala razmjernan je optičkoj veličini čestica te se analizom signala dobivaju podaci o koncentracijama lebdećih čestica različitih veličina.

U ovom radu korišten je optički uzorkivač PMS5003 prikazan na slici 6. Uzorkivač u vremenskoj rezoluciji od 5 s mjeri brojčane koncentracije čestica optičkog promjera većeg od: 0,3 μm , 0,5 μm , 1 μm , 2,5 μm , 5 μm i 10 μm . Te su koncentracije preračunate u koncentracije za raspone veličina 0,3 – 0,5 μm , 0,5 – 1 μm , 1 – 2,5 μm , 2,5 – 5 μm , 5 – 10 μm i > 10 μm . Također mjeri koncentracije PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} te koncentracije CO_2 , temperaturu, tlak i relativnu vlažnost zraka.

Optički uzorkivač, kao i gore spomenut ciklonski, tvornički je kalibriran. Međutim, s obzirom da optički uzorkivač detektira čestice na temelju optičkih, a ne aerodinamičkih svojstava, potrebno je provesti naknadnu kalibraciju optičkog uzorkivača pomoću koncentracija dobivenih ciklonskim uzorkivačem (Binnig i sur., 2007).



Slika 6. Optički uzorkivač čestica Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci.

4.3. Uzorkovanje lebdećih čestica u radionici za obradu metala

Lebdeće čestice uzorkovane su u 5 jedinica radionice za obradu metala. Sve jedinice bave se obradom čelika, a razlikuju se prema tehnici obrade. Tehnike obrade, obrađivani materijali, približne površine jedinica i ostale značajke dane su u tablici 4.

Tablica 4. Značajke jedinica radionice za obradu metala u kojoj je provedeno uzorkovanje.

Jedinica radionice	1.	2.	3.	4.	5.
Površina/m ²	400	800	800	800	800
Tehnika obrade	brušenje	MAG zavarivanje	TIG zavarivanje	TIG zavarivanje, brušenje, rezanje brusilicom	MAG zavarivanje, brušenje, rezanje brusilicom, plinsko rezanje
Obrađivani materijal	čelik	čelik	nehrđajući čelik	nehrđajući čelik	čelik, nehrđajući čelik
Datum uzorkovanja	25. 4. 2022.	26. 4. 2022.	27. 4. 2022.	28. 4. 2022.	29. 4. 2022.
Vrijeme uzorkovanja	13:20 – 16:20	7:55 – 17:00	8:00 – 15:00	7:50 - 15:05	7:55 - 14:25
Napomena	vratima odijeljena od 2. jedinice	vratima odijeljena od 1. jedinice	spojena s 4. jedinicom	spojena s 3. jedinicom	djelomično spojena s jedinicom u kojoj se obavljaju mehaničarski poslovi

4.3.1. Prva jedinica radionice

Prva jedinica radionice specijalizirana je za brušenje čeličnih konstrukcija. Materijali koji se bruse premazani su radioničkim temeljnim premazom (eng. *shop primer*) obogaćenim cinkovim prahom i baziranim na epoksi smoli. Premaz se nanosi kako bi se spriječila korozijska oštećenja. Radionica nema adekvatnu ventilaciju, a vrata jedinica povremeno se otvaraju. Pri obavljanju posla radnik nosi adekvatnu zaštitnu opremu, što je vidljivo na slici 7. Radno vrijeme je od 7:00 do 15:00, ali se ovisno o količini posla produljuje do 17:00, što je bio slučaj na dan uzorkovanja. Uzorkovanje je provedeno 25. 4. 2022. g., od 13:20 do 16:20. Uzorkovano je 6 polusatnih uzoraka, koliko stane na nosač za uzorke ciklonskog uzorkivača. Ciklonski i optički uzorkivač bili su postavljeni na udaljenosti od oko 3 m od brusača.



Slika 7. Brusač u prvoj jedinici radionice za obradu metala u kojoj je provedeno uzorkovanje.

4.3.2. Druga jedinica radionice

26. 4. 2022. g. provedeno je uzorkovanje u drugoj jedinici radionice, u kojoj se provodi MAG zavarivanje. Zavaruju se nelegirane i niskolegirane čelične cijevi korištenjem pobakrene žice kao elektrode, a zaštitni plin je Ferrolin C18, dvokomponentna plinska mješavina koja sadrži 82 % Ar i 18 % CO₂. Elektroda sadrži oko 0,08 % C, 0,5 % Cu, 0,85 % Si i 1,5 % Mn. Ova jedinica je od prve odijeljena velikim vratima, koja su tijekom uzorkovanja većinu vremena bila otvorena. Radno vrijeme je od 7:00 do 15:00, a na dan uzorkovanja je produljeno do 17:00 te su prikupljeni polusatni uzorci od 7:55 do 17:00. Prvih 6 uzoraka zamijenjeno je oko 11:00,

novi set uzoraka je uzorkovan od 11:25 do 14:25, a posljednjih 5 uzoraka od 14:30 do 17:00. Ciklonski i optički uzorkivač nalazili su se na udaljenosti od oko 2 m od zavarivača. Zavarivač nije koristio zaštitnu masku s respiratornim sustavom, poput one sa slike 7, koja štiti od udisanja lebdećih čestica.

4.3.3. Treća jedinica radionice

U trećoj jedinici obavlja se TIG zavarivanje cijevi od nehrđajućeg čelika. U procesu zavarivanja koristi se žica također od nehrđajućeg čelika, koja sadrži oko 0,03 % C, 18 % Cr, 11 % Ni, 2 % Mo, 2 % Mn, 0,65 % Si i 0,75 % Cu. Kao zaštitni plin koristi se Ar 5.0 (5.0 označava stupanj čistoće $\geq 99,999$ %). Još se koristi zaštitni plin Formir 10, koji sadrži 90 % N i 10 % H. Njegova funkcija je formiranje i zaštita korijena zavara. Uzorkovanje je provedeno 27. 4. 2022. g., kada je puhala bura pa se očekuje da je prostorija bila proventilirana. Također, za vrijeme rada uzorkivača vrata su povremeno bila otvorena. Ciklonskim uzorkivačem prikupljani su polusatni uzorci tijekom radnog vremena, od 8:00 do 15:00, kada je podatke prikupljao i optički uzorkivač. Prvi set uzoraka uzorkovan je od 8:00 do 11:00, a sljedećih 5 uzoraka od 11:20 do 13:50. Posljednja dva uzorka uzorkovana su od 14:00 do 15:00, ali je drugi izbačen iz analize zbog grube pogreške. Uzorkivači su bili udaljeni od zavarivača oko 1,5 m. Zavarivač nije koristio adekvatnu zaštitnu opremu.

4.3.4. Četvrta jedinica radionice

Četvrta jedinica specijalizirana je za izradu cijevi od nehrđajućeg čelika, stoga se tu osim njihovog zavarivanja TIG metodom, vrše brušenje i rezanje brusilicom. Treća i četvrta jedinica dijele istu prostoriju. Kako je u trećoj jedinici na polusatnim uzorcima bilo malo depozita, ovdje su ciklonskim uzorkivačem 28. 4. 2022. g. prikupljani satni uzorci. Uzorkovanje je započelo u 7:50, a zbog grube pogreške uzorak iz razdoblja od 8:50 do 9:50 nije uzet u obzir za daljnju analizu. Uzorkovanje prvog seta završilo je u 13:50, a uzorak iz sljedećeg seta uzorkovan je od 14:05 do 15:05. Ciklonski i optički uzorkivač nalazili su se na udaljenosti od oko 1 m od radnika. Vrata su se povremeno otvarala, a radnik nije nosio adekvatnu zaštitnu opremu.

4.3.5. Peta jedinica radionice

Posljednje uzorkovanje provedeno je 29. 4. 2022. g. u petoj jedinici, gdje se vrši MAG zavarivanje, brušenje te rezanje čelika i nehrđajućeg čelika. Za zavarivanje se koriste žice od čelika, sastava istog kao i žica korištena u drugoj jedinici, te od nehrđajućeg čelika, sastava 0,03 % C, 0,7 % Si, 1,4 % Mn, 23 % Cr i 12,5 % Ni. Kao zaštitni plin koristi se CO₂. Ovdje se uz rezanje brusilicom provodi i plinsko (autogeno) rezanje, kod kojeg se koristi smjesa kisika i acetilena. Peta jedinica povezana je s jedinicom u kojoj se obavljaju mehaničarski poslovi, za koje se pretpostavlja da ne produciraju značajne količine lebdećih čestica. Radno vrijeme je, kao i kod drugih jedinica, od 7:00 do 15:00, a marenda od 10:30 do 11:00. Prvi set uzoraka uzorkovan je od 7:55 do 10:55, a drugi od 11:25 do 14:25. Oba uzorkivača bila su postavljena na udaljenosti od oko 1 m od radnika. Niti ovdje radnik nije koristio adekvatnu zaštitnu opremu. Vrata su bila zatvorena, osim posljednjih sat i 45 min.

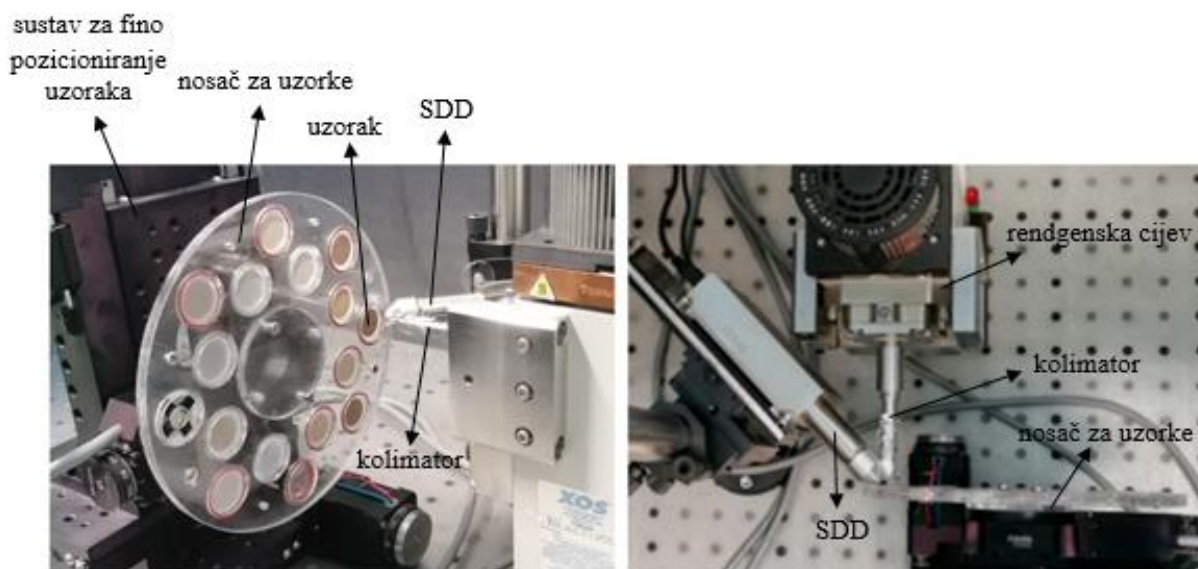
4.4. Određivanje ukupne koncentracije lebdećih čestica

Ukupne koncentracije finih lebdećih čestica određene su pomoću masa depozita dobivenih gravimetrijskom metodom i korigiranog volumena. Kako bi se dobila masa depozita korišteni filtri izvagani su prije i poslije uzorkovanja, a kako bi masa bila što realnija filtri su 24 h prije vaganja kondicionirani u eksikatoru na temperaturi od 22 °C i relativnoj vlažnosti zraka od 20 %. Na taj način eliminira se utjecaj atmosferske vlage na masu depozita. Za vaganje je korištena vaga Mettler Toledo XA105 Dual range balance Laboratorija za makromolekularna istraživanja pri Centru za mikro i nanoznanosti i tehnologije Sveučilišta u Rijeci.

4.5. Elementna analiza pomoću XRF tehnike

Elementna analiza prikupljenih uzoraka izvršena je XRF spektrometrom Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci, prikazanog na slici 8. Izvor zračenja je rendgenska cijev s anodom od Rh, za čiji je rad korištena struja od 1 mA i napon od 50 kV. Zračenje se na uzorak usmjerava kolimatorom promjera 2 mm, koji je postavljen okomito na uzorak i koji je prekriven tankim slojem Al kako bi se iz spektra uklonile L linije Rh. Snima se površina uzorka od 8 x 8 mm², u trajanju od 4410 s. Zračenje iz uzorka detektira se SDD detektorom, postavljenim pod kutom od 45 ° u odnosu na kolimator. Položaj detektora i kolimatora u eksperimentalnom postavu vidljiv je na slici 8 desno. Na slici 8 na nosaču za

uzorke mogu se vidjeti uzorci prikupljeni u 5. jedinici radionice. Eksperimentalni postav nalazi se u zraku, zbog čega mu je smanjena osjetljivost za elemente malih atomskih brojeva. Također, kao posljedica toga što se postav nalazi u zraku u spektru se javljaju K linije Ar (slika 2), što otežava detekciju K linije Cl.



Slika 8. Eksperimentalni postav za XRF tehniku Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci.

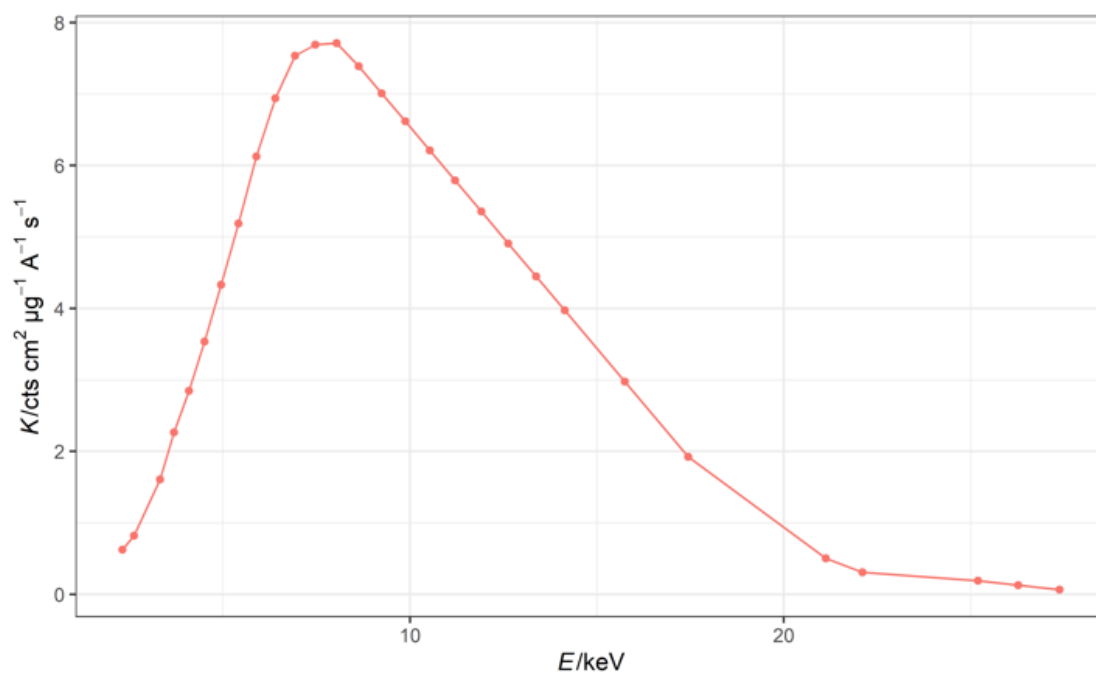
Snimljeni spektri uzoraka analizirani su programom bAxil. Rezultat analize je izvješće u kojem su za karakteristične linije pojedinih elemenata navedene površina linije i pripadna standardna devijacija, energija linije i visina pozadine. Kako bi se pomoću dobivenih podataka provela kvantitativna analiza, odnosno odredile elementne koncentracije, XRF sustav je prethodno kalibriran. Kalibracija je izvršena korištenjem tankih mono- i multielementnih standarda proizvođača *Micromatter Technologies Inc.*, navedenih u tablici 5.

Tablica 5. Popis standarda korištenih za kalibraciju XRF sustava.

Redni broj	Element	c/ $\mu\text{g cm}^{-2}$
33252	Ti	15
	Mn	15
	Cu	15
	Ge	15
33253	Pd	15
	Ag	15
	Sb	15
33254	ScF ₃	15

	KCl	15
	NaCl	15
33255	Pt	15
	Au	15
	Bi	15
33899	SiO	40,6
33900	GaP	31,6
33901	CaF ₂	30,9
33902	V	28,7
33903	Cr	34,3
33905	Ni	34,7
339047	Fe	33,5
33906	ZnTe	33
33907	SrF ₂	36,8
33908	MoO ₃	30,4

Kalibracijom dobivene osjetljivosti sustava za K linije elemenata S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Zr, Mo, Pd, Ag, Sn, Sb i Te grafički su prikazane na slici 9.



Slika 9. Osjetljivosti sustava za K linije.

U prvom koraku izračuna elementnih koncentracija korišten je izraz:

$$c_{i,1} = \frac{N_i}{ItK_i} \quad (2)$$

gdje je N_i površina karakteristične linije, I je struja rendgenske cijevi, t je vrijeme snimanja uzorka i K_i je kalibracijom dobivena osjetljivost i -tog elementa u uzorku. Pomoću tako izračunatih vrijednosti naposljetku su dobivene elementne koncentracije:

$$c_{i,2} = \frac{c_{i,1} S}{V_j} \quad (3)$$

gdje je S površina depozita i V_j korigirani volumen j -tog uzorka.

Osjetljivosti korištene pri izračunu elementnih koncentracija dane su u tablici 6. Navedene osjetljivosti za Pb i Bi jesu osjetljivosti sustava za njihove L linije, jer se K linije nalaze na znatno većim energijama od 20 keV, gdje sustav nije osjetljiv. Eksperimentalnim postavom sa slike 8 mogu se odrediti koncentracije elemenata čije se linije pojavljuju na energijama od 2 do 20 keV, što je vidljivo iz slike 9. Elementi navedeni u tablici 6 označeni su u periodnom sustavu elemenata na slici 10.

Tablica 6. Osjetljivosti sustava korištene za kvantitativnu analizu.

Element	$K_i/\text{cts cm}^2 \mu^{-1} \text{A}^{-1} \text{s}^{-1}$
S	0,63
Cl	0,82
K	1,61
Ca	2,27
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
Zr	2,98
Mo	1,92

Pb	3,98
Bi	4,32

perioda

1 1A 2 2A 13 3A 14 4A 15 5A 16 6A 17 7A 18 8A

1 1s H vodik

2 2s Li litij Be berilij

3 3s Na natrij Mg magnezij

4 4s K kalij Ca kalcij

5 5s Rb rubidij Sr stroncij

6 6s Cs cesij Ba barij

7 7s Fr francij Ra radij

3d 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 III B IV B V B VI B VII B VIII B VIII B I B II B

21 Sc skandij 22 Ti titanij 23 V vanadij 24 Cr krom 25 Mn mangan 26 Fe željezo 27 Co kobalt 28 Ni nikal 29 Cu bakar 30 Zn cink

39 Y itrij 40 Zr zirkonij 41 Nb niobij 42 Mo molibden 43 Tc tehnecij 44 Ru rutenij 45 Rh rodij 46 Pd paladij 47 Ag srebro 48 Cd kadmij

57 Lu lutecij 58 Hf hafnij 59 Ta tantal 60 W volfram 61 Re renij 62 Os osmij 63 Ir iridij 64 Pt platina 65 Au zlato 66 Hg živa

89 Lr lawrencij 90 Rf rutherfordij 91 Db dubnij 92 Sg seaborgij 93 Bh borij 94 Hs hassij 95 Mt meitnerej 96 Ds darmstadterij 97 Rg roentgenij 98 Cn kopernicij

5d 6d 7d

5f 6f 7f

lanfanoide

aktinoidi

57 La lantan 58 Ce cerij 59 Pr praseodimij 60 Nd neodimij 61 Pm prometnij 62 Sm samarij 63 Eu europij 64 Gd gadolinij 65 Tb terbij 66 Dy dijamant 67 Ho holmij 68 Er erbij 69 Tm terbij 70 Yb jeterbij

89 Ac aktinij 90 Th torij 91 Pa protaktinij 92 U uranij 93 Np neptunij 94 Pu plutonij 95 Am americij 96 Cm kermij 97 Bk berkolij 98 Cf kalifornij 99 Es einsteinij 100 Fm fermij 101 Md mendelevij 102 No nobelij

103 Nh nihonij 104 Fl flerovij 105 Mc moskovij 106 Lv livermorij 107 Ts tenes 108 Og oganeson

7p

101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118

119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

Slika 10. Periodni sustav elemenata s označenim elementima detektiranim XRF tehnikom. (Bigler, 2022.), nazivi elemenata prema (Simeon, 1996.).

Granica detekcije (MDL, eng. *Minimum Detection Limit*) je najmanja elementna koncentracija koja se može detektirati. Prema općeprihvaćenoj definiciji elementi se mogu detektirati ako je intenzitet karakteristične linije spektra 3 puta veći ili jednak od standardne devijacije visine pozadine (Brouwer, 2010.). Izražena u jedinicama koncentracije, granica detekcije računa se prema izrazu:

$$MDL = \frac{3\sqrt{BKG}}{ItK_i} \frac{S}{V_j} \quad (4)$$

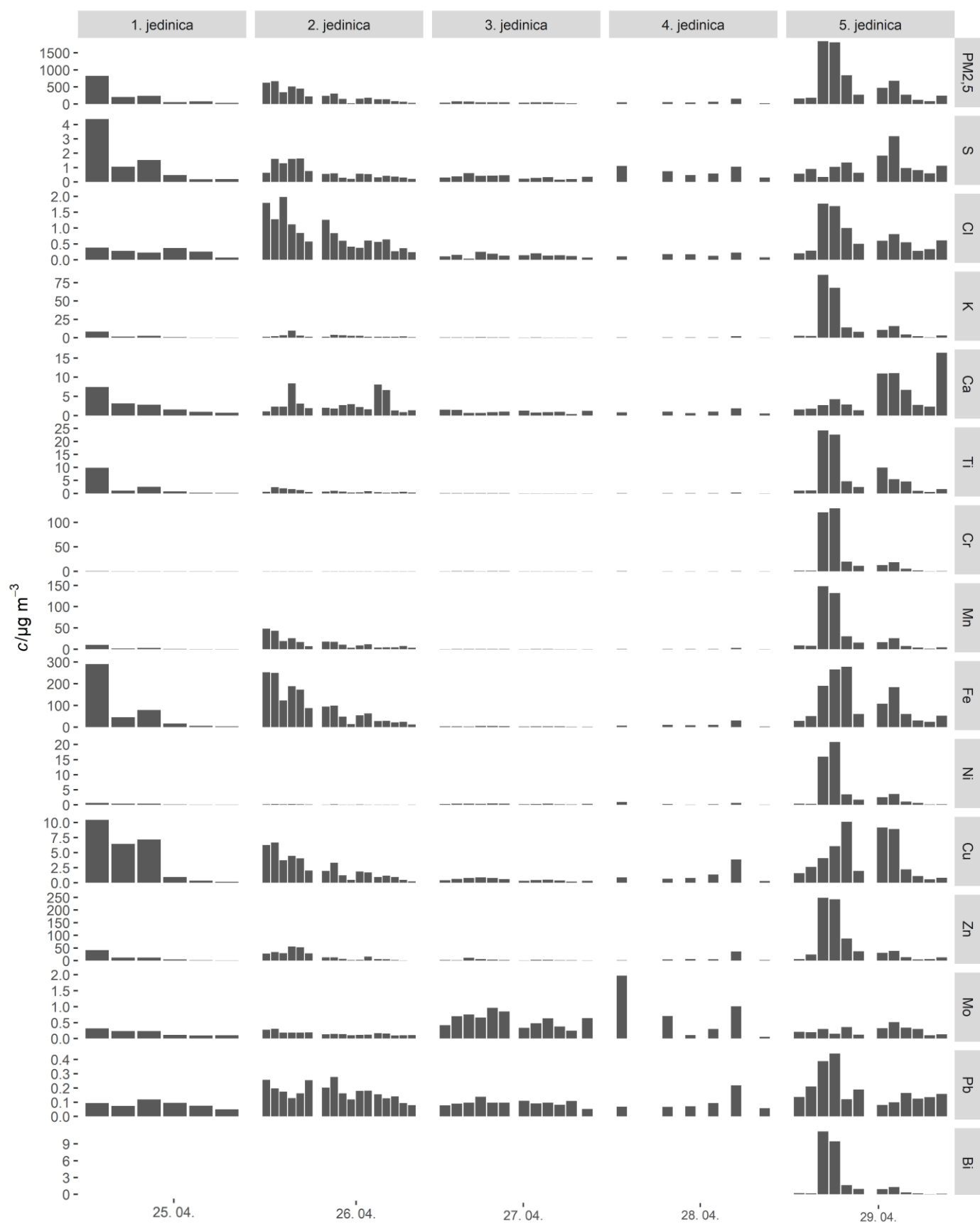
gdje je *BKG* (eng. *background*) visina pozadine, *I* je struja rendgenske cijevi, *t* je vrijeme snimanja uzorka, *K_i* je osjetljivost *i*-tog elementa u uzorku, *S* je površina depozita i *V_j* korigirani volumen *j*-tog uzorka.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

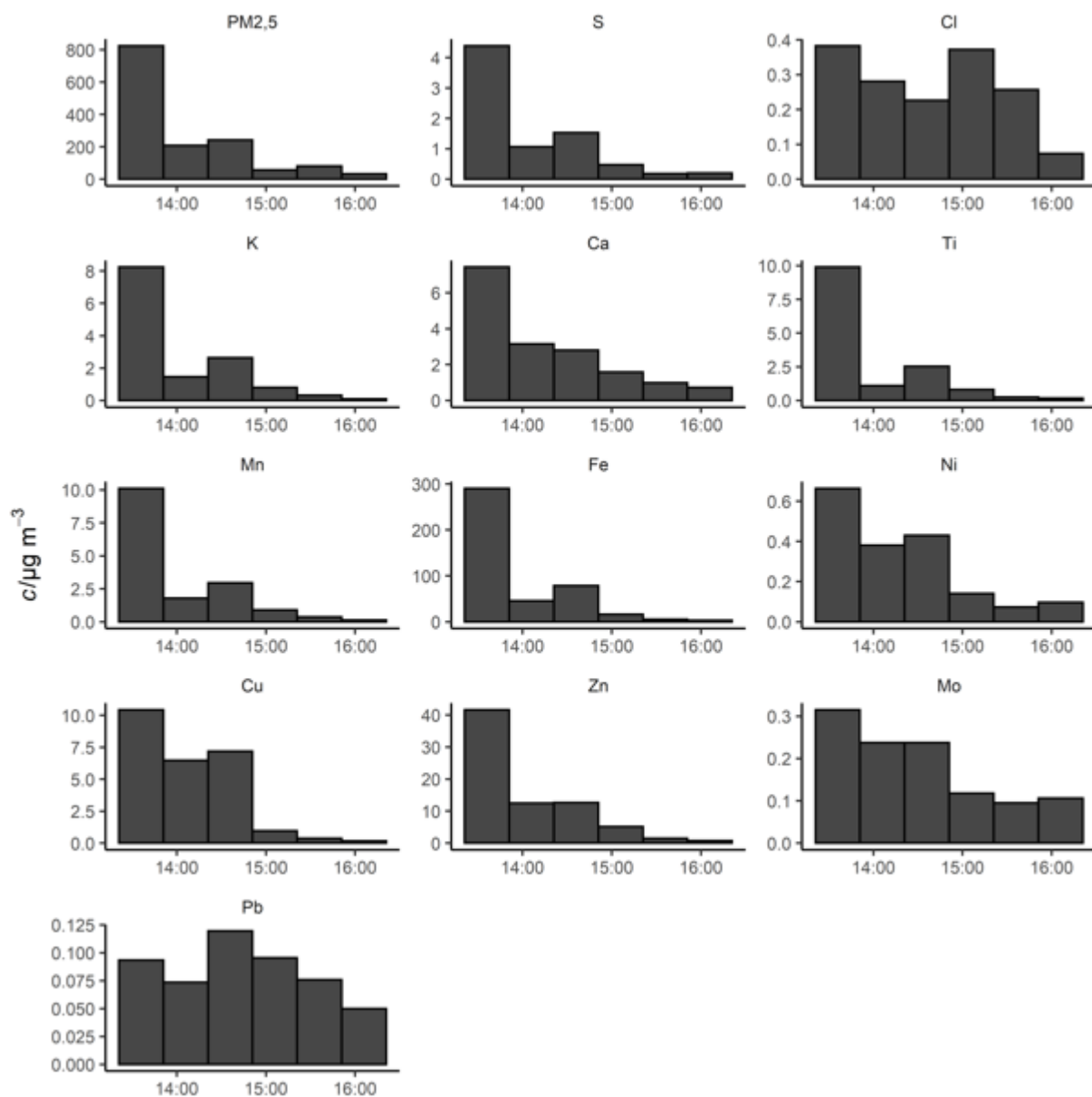
5.1. Ukupne i elementne koncentracije

Prikazani su rezultati za one elemente sa slike 10, čije su koncentracije u većini slučajeva bile veće od MDL-a. U dobivenim spektrima primijećeno je da se K_{α} linija Co nalazi na mjestu vrlo izražene K_{β} linije Fe, stoga se pretpostavlja da koncentracija Co proizlazi iz pogrešne prilagodbe Fe te da nije realna pa je i Co izostavljen iz daljnjeg razmatranja.

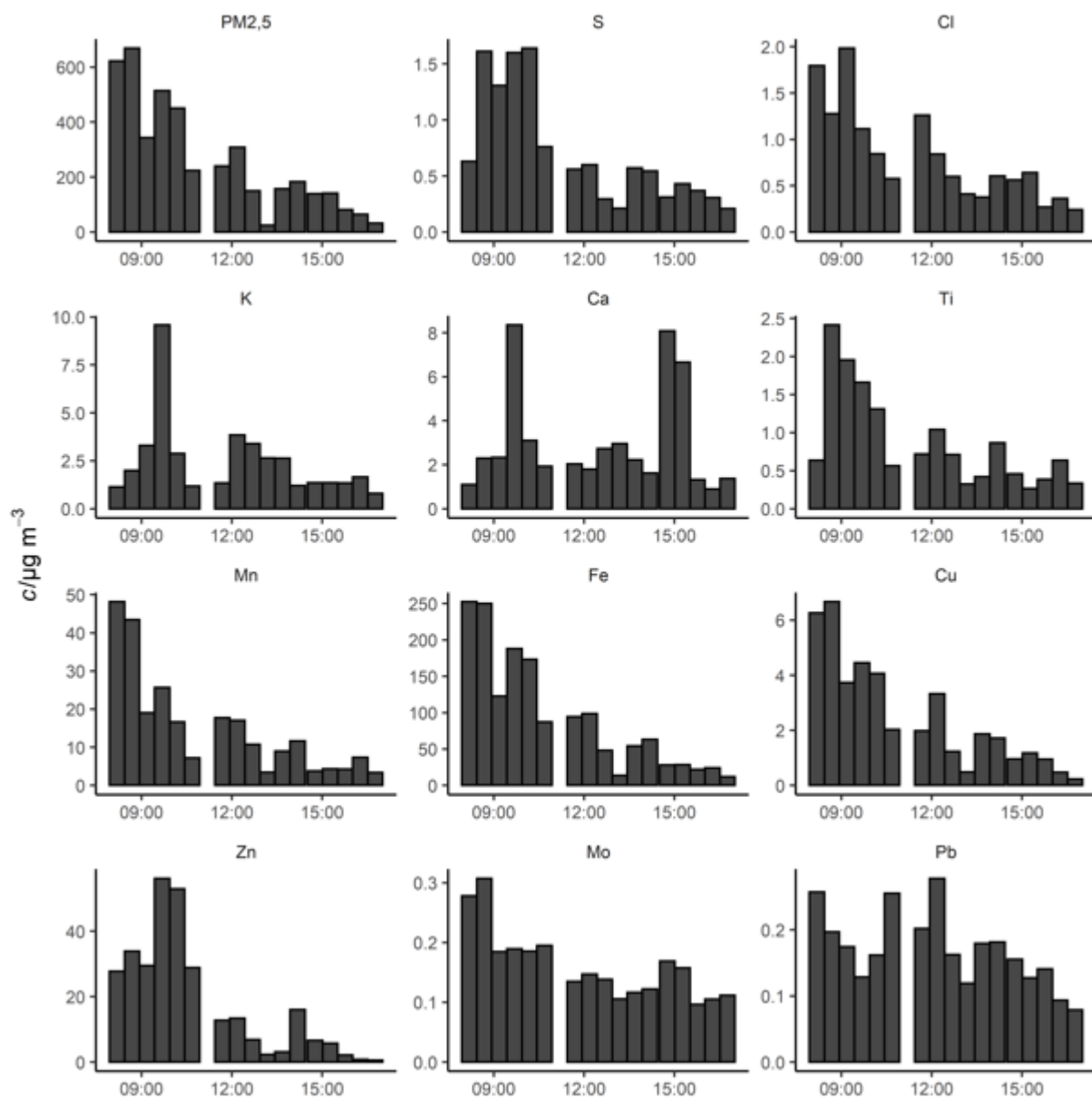
Na slici 11 usporedno su prikazani vremenski nizovi $PM_{2,5}$ i elementnih koncentracija svih jedinica radionice za obradu metala. Koncentracije elemenata koje su veće od MDL-a u većini uzoraka prikupljenih u pojedinoj jedinici radionice prikazane su na slikama 12 – 16 te su navedene u tablicama 7 - 11. U tablicama su navedene minimalne, prosječne i maksimalne vrijednosti $PM_{2,5}$ i elementnih koncentracija te relativni udio pojedinog elementa u $PM_{2,5}$. Koncentracije su izražene prema pogreškama zaokruženim na jednu značajnu znamenku. Pri izračunu pogrešaka u obzir su uzete pogreška prilagodbe, pogreška osjetljivosti sustava i pogreška volumena. U tablicama je vidljivo da detektirani elementi čine manji udio u $PM_{2,5}$. Naime, metali vjerojatno dolaze u obliku oksida pa ostatak udjela u $PM_{2,5}$ čini O, ali i ostali elementi u organskim i anorganskim spojevima, koje nije moguće detektirati korištenim eksperimentalnim postavom.



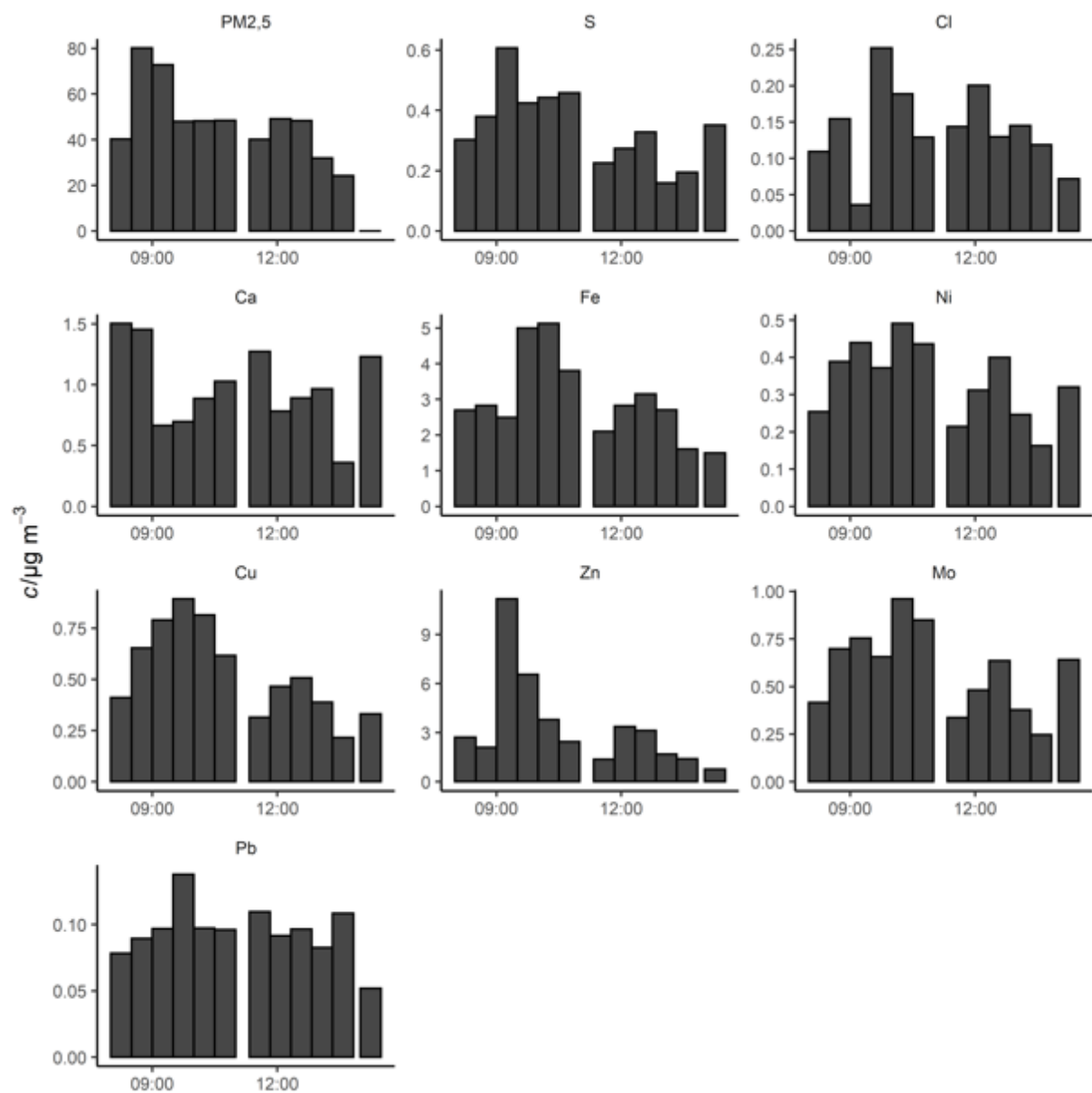
Slika 11. Usporedni prikaz vremenskih nizova PM_{2.5} i elementnih koncentracija u svim jedinicama radionice za obradu metala.



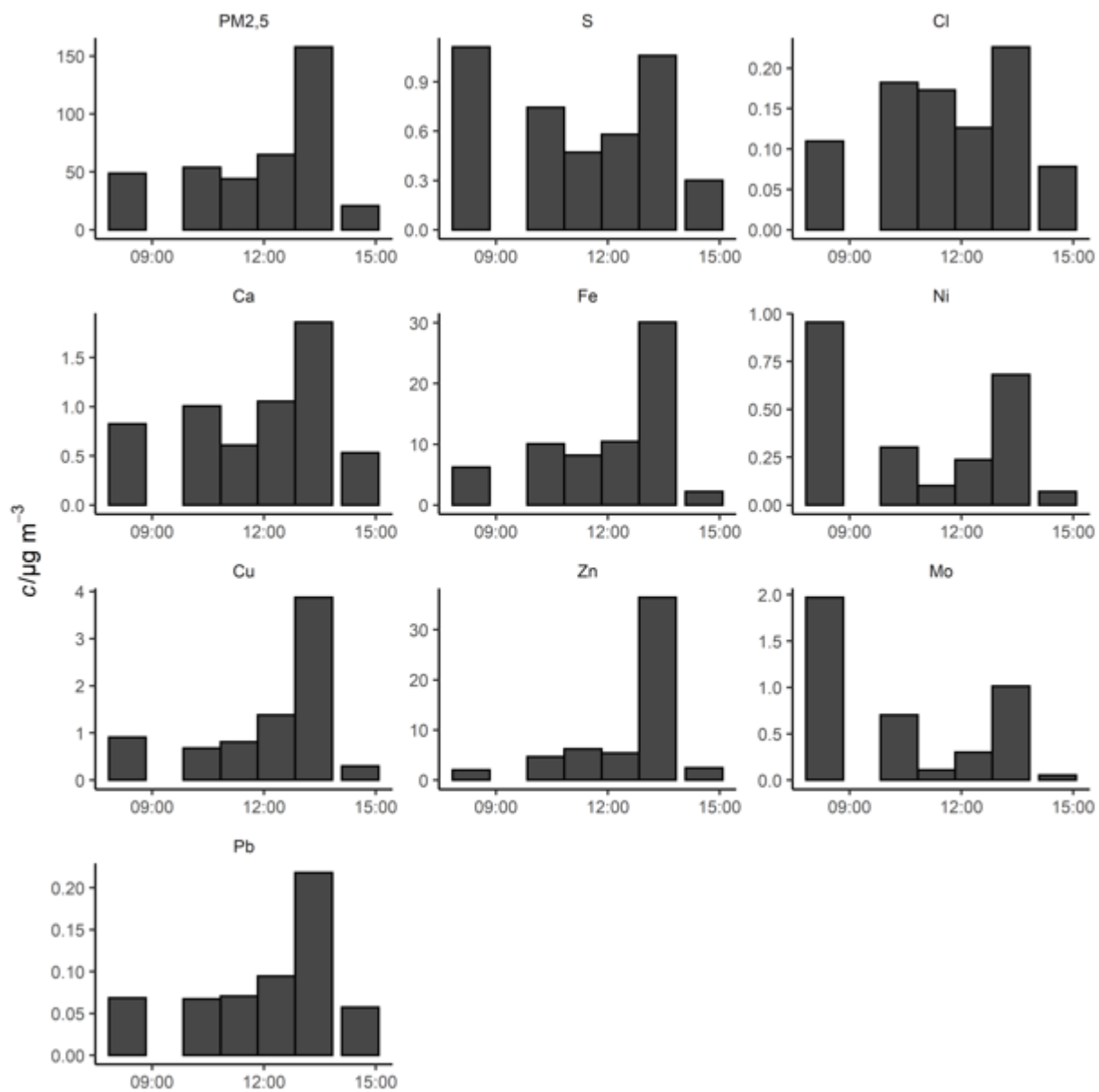
Slika 12. Vremenski nizovi PM_{2.5} i elementnih koncentracija u **prvoj jedinici** radionice za obradu metala.



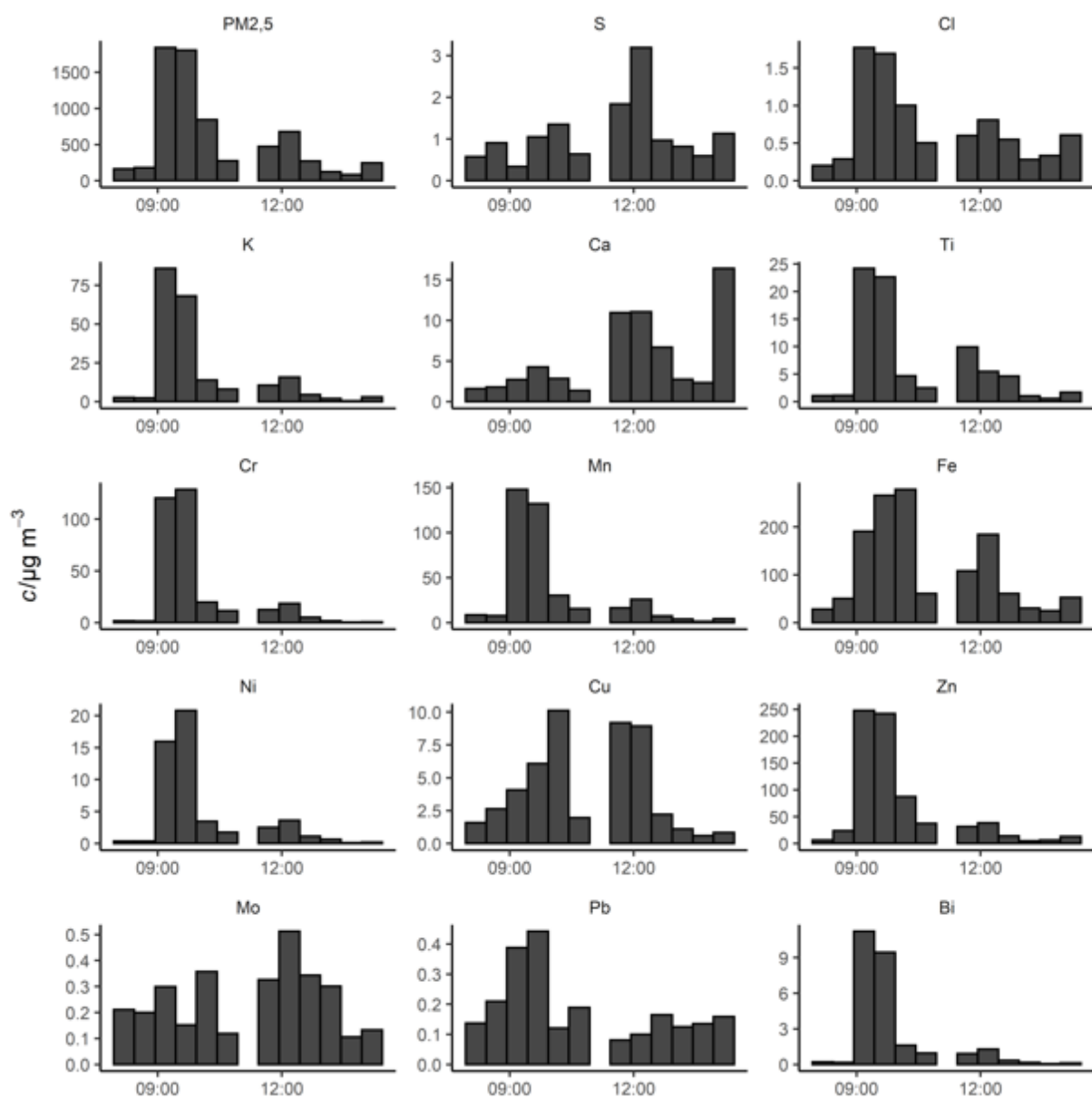
Slika 13. Vremenski nizovi PM_{2,5} i elementnih koncentracija u **drugo**j jedinici radionice za obradu metala.



Slika 14. Vremenski nizovi $PM_{2.5}$ i elementnih koncentracija u **trećoj jedinici** radionice za obradu metala.



Slika 15. Vremenski nizovi PM_{2.5} i elementnih koncentracija u četvrtoj jedinici radionice za obradu metala.



Slika 16. Vremenski nizovi PM_{2.5} i elementnih koncentracija u **petoj jedinici** radionice za obradu metala.

Tablica 7. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti PM_{2,5} i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u **prvoj jedinici** radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u PM_{2,5}.

	$c_{\min}/\mu\text{g m}^{-3}$	$\bar{c}/\mu\text{g m}^{-3}$	$c_{\max}/\mu\text{g m}^{-3}$	rel. udio/%
PM_{2,5}	32	241	825	
S	0,18	1,3	4,4	0,54
Cl	0,07	0,27	0,4	0,11
K	0,09	2,3	8,2	0,95
Ca	0,73	2,8	7,4	1,16
Ti	0,18	2,5	9,9	1,04
Mn	0,12	2,7	10,11	1,12
Fe	3,0	73	290	30,29
Ni	0,07	0,30	0,66	0,12
Cu	0,16	4,3	10,4	1,78
Zn	0,71	12	42	4,98
Mo	0,10	0,18	0,32	0,08
Pb	0,05	0,085	0,12	0,04

Tablica 8. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti PM_{2,5} i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u **drugoj jedinici** radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u PM_{2,5}.

	$c_{\min}/\mu\text{g m}^{-3}$	$\bar{c}/\mu\text{g m}^{-3}$	$c_{\max}/\mu\text{g m}^{-3}$	rel. udio/%
PM_{2,5}	24	256	668	
S	0,21	0,7	1,6	0,27
Cl	0,24	0,8	2,0	0,31
K	0,80	2,5	9,6	0,98
Ca	0,90	3,0	8,4	1,17
Ti	0,27	0,9	2,41	0,35
Mn	3,4	15	48,2	5,86
Fe	12,0	92	253	35,94
Cu	0,23	2,5	6,7	0,98
Zn	0,56	18	56	7,03
Mo	0,10	0,16	0,31	0,06
Pb	0,08	0,17	0,28	0,07

Tablica 9. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti PM_{2,5} i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u **trećoj jedinici** radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u PM_{2,5}.

	$c_{\min}/\mu\text{g m}^{-3}$	$\bar{c}/\mu\text{g m}^{-3}$	$c_{\max}/\mu\text{g m}^{-3}$	rel. udio/%
PM_{2,5}	24	44	80	
S	0,16	0,35	0,61	0,80
Cl	0,04	0,14	0,25	0,32
Ca	0,36	0,98	1,50	2,23
Fe	1,50	3,0	5,1	6,82
Ni	0,16	0,34	0,49	0,77
Cu	0,22	0,53	0,89	1,20
Zn	0,76	3,4	11,2	7,73
Mo	0,25	0,59	0,96	1,34
Pb	0,05	0,095	0,14	0,22

Tablica 10. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti PM_{2,5} i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u **četvrtoj jedinici** radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u PM_{2,5}.

	$c_{\min}/\mu\text{g m}^{-3}$	$\bar{c}/\mu\text{g m}^{-3}$	$c_{\max}/\mu\text{g m}^{-3}$	rel. udio/%
PM_{2,5}	21	65	158	
S	0,30	0,7	1,11	1,08
Cl	0,08	0,15	0,23	0,23
Ca	0,53	1,0	1,86	1,54
Fe	2,2	11	30	16,92
Ni	0,070	0,4	0,96	0,62
Cu	0,30	1,3	3,9	2,00
Zn	2,0	10	36	15,38
Mo	0,05	0,7	1,97	1,08
Pb	0,057	0,10	0,22	0,15

Tablica 11. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti PM_{2,5} i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u **petoj jedinici** radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u PM_{2,5}.

	$c_{\min}/\mu\text{g m}^{-3}$	$\bar{c}/\mu\text{g m}^{-3}$	$c_{\max}/\mu\text{g m}^{-3}$	rel. udio/%
PM_{2,5}	83	582	1842	
S	0,3	1,1	3,2	0,19
Cl	0,20	0,72	1,77	0,12
K	0,51	18,08	85,75	3,11
Ca	1,4	5,4	16,4	0,93
Ti	0,56	6,62	24,2	1,14
Cr	0,37	26,86	128	4,62
Mn	1,20	33	148	5,67
Fe	25	111	279	19,07
Ni	0,14	4	21	0,69
Cu	0,59	4,1	10,1	0,70
Zn	5,0	63	248	10,82
Mo	0,11	0,26	0,51	0,04
Pb	0,08	0,19	0,44	0,03
Bi	0,05	2	11,2	0,34

Na početku uzorkovanja u prvoj jedinici, PM_{2,5} i elementne koncentracije bile su maksimalne, s izuzetkom Pb čija je maksimalna koncentracija postignuta pred kraj regularnog radnog vremena. U produženom radnom vremenu, od 15:00 do 16:20, zabilježen je pad svih koncentracija osim S i Mo. Tad nisu bili prisutni svi radnici, već samo oni kojima se zbog količine posla produljilo radno vrijeme, zbog čega je ovakav hod koncentracija bio i očekivan. Ti, Fe, Cu i Zn pokazali su identično ponašanje. Dominiralo je Fe s relativnim udjelom od oko 30 %. Najviša izmjerena koncentracija Fe iznosa 290 $\mu\text{g m}^{-3}$ izmjerena je upravo u ovoj jedinici. Ovo je ujedno jedinica s najmanjim dimenzijama pa je moguće da manje dimenzije utječu na koncentracije lebdećih čestice, ali se to ne može sa sigurnošću tvrditi temeljem ovako malog broja mjerenja. Ovdje su također izmjerene najviše koncentracije Cu. Prosječna koncentracija Fe bila je 730 puta veća od koncentracije izmjerene u centru grada Rijeke (Čargonja i sur., 2019.). Prosječna PM_{2,5} koncentracija bila je 22 puta veća nego u centru grada i odgovarala je indeksu kvalitete zraka izuzetno loše. Po zastupljenosti nakon Fe slijede Zn s relativnim udjelom od oko 5 %, Cu s relativnim udjelom od oko 2 % te Ca, Mn, Ti i K s relativnim udjelima

od oko 1 %. Veliki udio Fe očekivan je u svim jedinicama, s obzirom da je Fe glavna komponenta čelika koji se u njima obrađuje. Povišene koncentracije Zn u ovoj jedinici također su očekivane zbog cinkova praha u radioničkom temeljnom premazu. Ca je sastavni element vapnenca pa je tipičan za krško područje Rijeke, stoga se smatra da je emisija iz vanjskih izvora imala doprinos u povišenim koncentracijama Ca. Ostali elementi tipični su za čelične legure pa ne iznenađuje da se nalaze u sastavu lebdećih čestica produciranih brušenjem takvog materijala.

U drugoj jedinici radionice za obradu metala također se može primijetiti pad koncentracija u produženom radnom vremenu, od 15:00 do 17:00, osim u slučaju Ca i Mo. Fe i Mn pokazali su skoro identičan hod, a vrlo slično ponašanje pokazao je i Cu. Mn i Cu bili su očekivani jer se nalaze u sastavu elektrode korištene za MAG zavarivanje. Osim toga Mn se može pronaći u sastavu nelegiranih čeličnih cijevi koje su se zavarivale. Dominantni element je Fe s relativnim udjelom od oko 36 %. Prosječna koncentracija Fe bila je 920 puta veća od one izmjerene u centru grada. Uz Fe ističu se Zn s relativnim udjelom od oko 7 %, Mn s relativnim udjelom od oko 6 % te K, Ca i Cu s relativnim udjelom od oko 1 %. Veliki udio Zn može se pripisati zavarivanju pocinčanih cijevi, koje se obično prije zavarivanja poliraju. Prosječne PM_{2,5} koncentracije ovdje su bile 23 puta veće nego u centru grada i odgovarale su indeksu kvalitete zraka izuzetno loše.

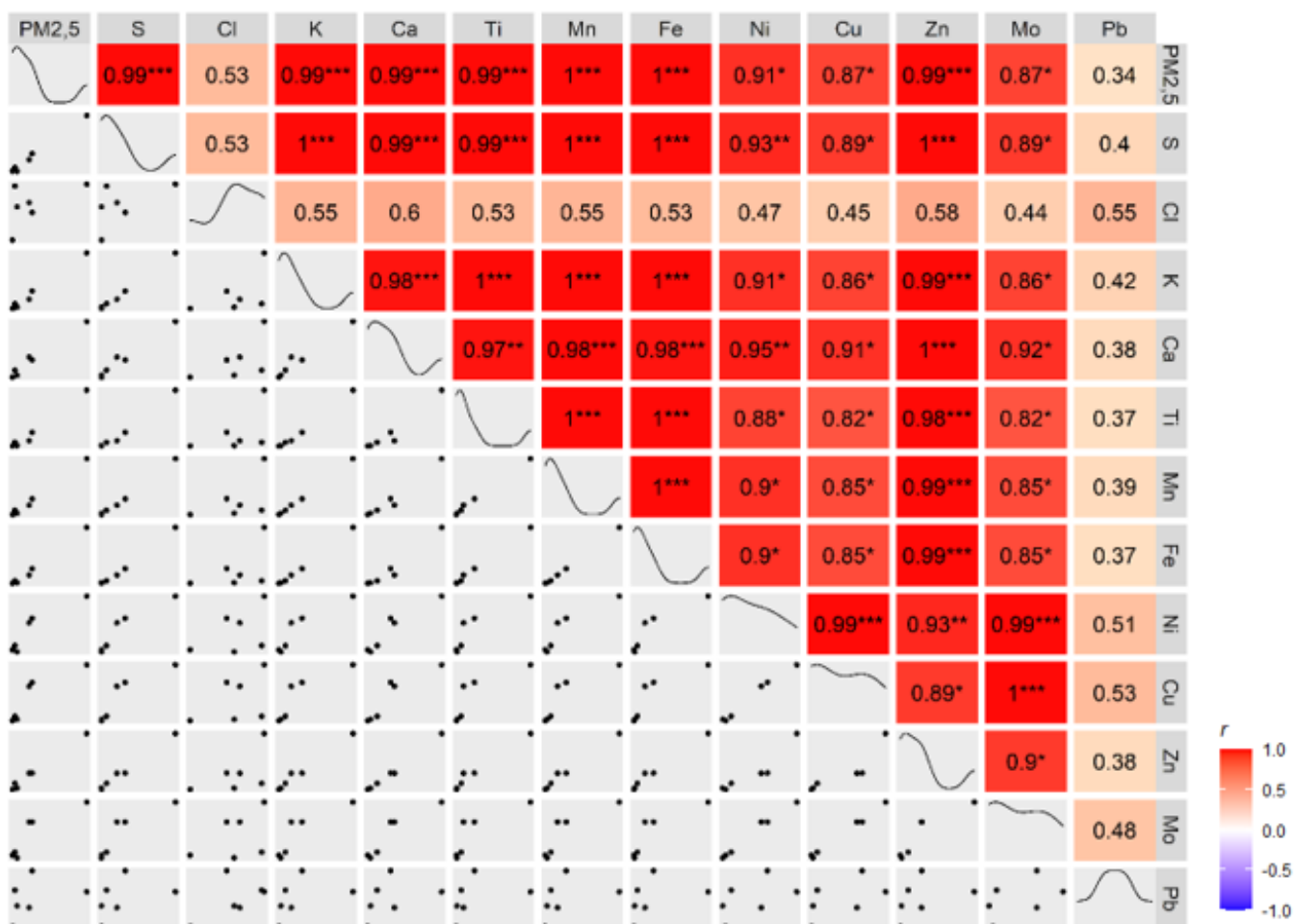
Najniže prosječne PM_{2,5} i elementne koncentracije izmjerene su u trećoj jedinici, u kojoj se obavlja TIG zavarivanje nehrđajućeg čelika. Na dan uzorkovanja puhala je bura, a vrata su se povremeno otvarala pa je možda i to utjecalo na koncentracije lebdećih čestica. Na početku uzorkovanja u trećoj jedinici vidljiv je porast koncentracija, s izuzetkom Ca. Tijekom radnog vremena koncentracije su se mijenjale ovisno o promjeni radnih aktivnosti. Jednak hod pokazali su Ni i Mo. Za razliku od prethodnih jedinica, dominantni element je Zn s relativnim udjelom od oko 8 %, a slijedi Fe s relativnim udjelom od oko 7 % te Mo i Cu s relativnim udjelom od oko 1 %. Mo se nalazi u sastavu žice za zavarivanje izrađene od nehrđajućeg čelika, koja u jednakom postotku sadrži Mn te u još većem Cr i Ni. Iako očekivane, koncentracije Mn i Cr nisu bile značajno veće od MDL-a. Prosječna koncentracija Zn bila je 3,4 µg m⁻³, što je 262 puta veće od koncentracije Zn izmjerene u centru Rijeke. Prosječne PM_{2,5} koncentracije bile su 4 puta veće nego u centru grada, a odgovarale su lošoj kvaliteti zraka na otvorenom.

U četvrtoj jedinici radionice za obradu metala najviše koncentracije zabilježene su ili na početku ili pred kraj uzorkovanja. PM_{2,5} i Fe ovdje imaju jednak hod. Međusobno jednak hod pokazuju još Cu i Pb te Ni i Mo. S obzirom da se i u ovoj jedinici obrađuju cijevi od nehrđajućeg čelika, također TIG metodom uz dodatak brušenja i rezanja brusilicom, očekivao se sličan

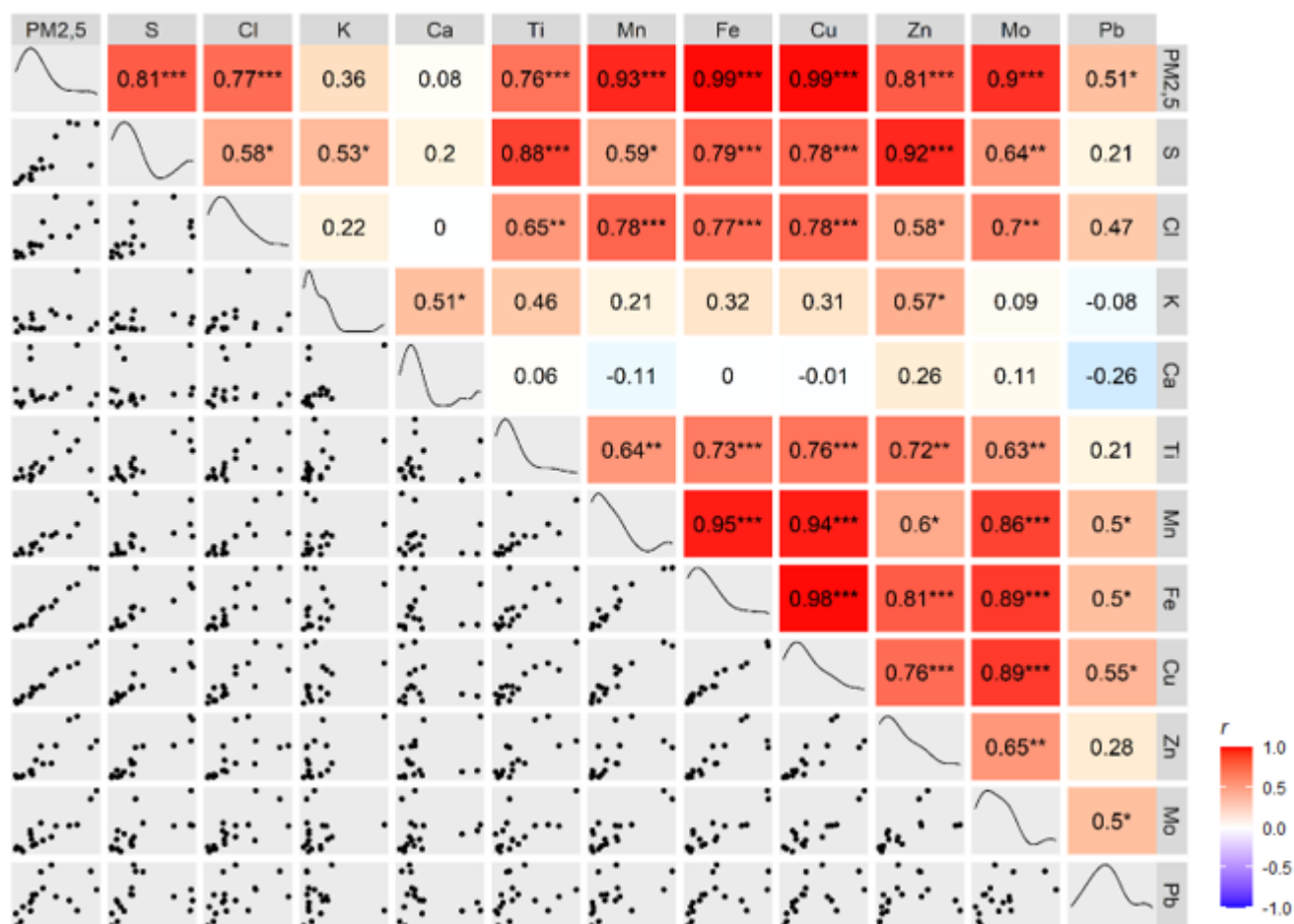
elementni sastav kao i u trećoj jedinici. Osim toga te dvije jedinice dijele istu prostoriju. Pogledom na tablice 9 i 10 očekivanja se mogu potvrditi, osim što je u četvrtoj jedinici prosječna koncentracija Fe premašila koncentraciju Zn. One iznose oko 17 % i 15 %, redom. Može se zaključiti da su brušenje i rezanje doprinijeli povećanju koncentracije Fe. Prosječna koncentracija Fe bila je 110 puta veća nego u centru Rijeke, a prosječne PM_{2,5} koncentracije bile su 6 puta veće od koncentracija u centru grada i odgovarale su vrlo lošoj kvaliteti vanjskog zraka.

Najsličniji hod elementi su pokazali u petoj jedinici, u kojoj se obavlja MAG zavarivanje, brušenje, rezanje brusilicom i plinsko rezanje čelika i nehrđajućeg čelika. Koncentracije Cl, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zn i Bi na početku naglo rastu, dok koncentracije Fe, Cu i Pb rastu postepeno. Dominantni element je Fe s relativnim udjelom od oko 19 %. Njegova prosječna koncentracija bila je čak 1110 puta veća od koncentracije Fe izmjerene u centru Rijeke. Slijede ga Zn s relativnim udjelom od oko 11 %, Mn s relativnim udjelom od oko 6 %, Cr s relativnim udjelom od oko 5 %, K s relativnim udjelom od oko 3 % te Ca i Ti s relativnim udjelom od oko 1 %. U drugoj i petoj jedinici udio Mn je jednak. Naime, Mn se nalazi u sastavu elektrode za MAG zavarivanje čelika koja se koristila u obje jedinice. Elektroda za MAG zavarivanje nehrđajućeg čelika pak sadrži veliki udio Cr, koji je treći po zastupljenosti u petoj jedinici. Mn i Cr pokazali su međusobno sličan hod, kakav su još pokazali i PM_{2,5}, K, Ti, Ni, Zn i Bi pa se može zaključiti da su navedeni elementi producirani zavarivanjem. Bi je detektiran jedino u uzorcima iz ove jedinice. S i Ca pokazuju hod potpuno različit od onog za ostale elemente i PM_{2,5}. Prema (Čargonja i sur., 2019.) S je jedan od najzastupljeniji elemenata u sastavu lebdećih čestica u vanjskom zraku u Rijeci pa se pretpostavlja da je, kao i Ca, posljedica emisije iz vanjskih izvora. Osim toga, informacija da su vrata jedinice bila otvorena pred kraj uzorkovanja ide u prilog ovoj tvrdnji, jer su tada koncentracije S i Ca naglo porasle. U ovoj jedinici izmjerene su najviše koncentracije K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Zn, Mo i Pb. Također su izmjerene najviše PM_{2,5} koncentracije, čiji je prosjek iznosio 582 µg m⁻³, što odgovara indeksu kvalitete zraka izuzetno loše.

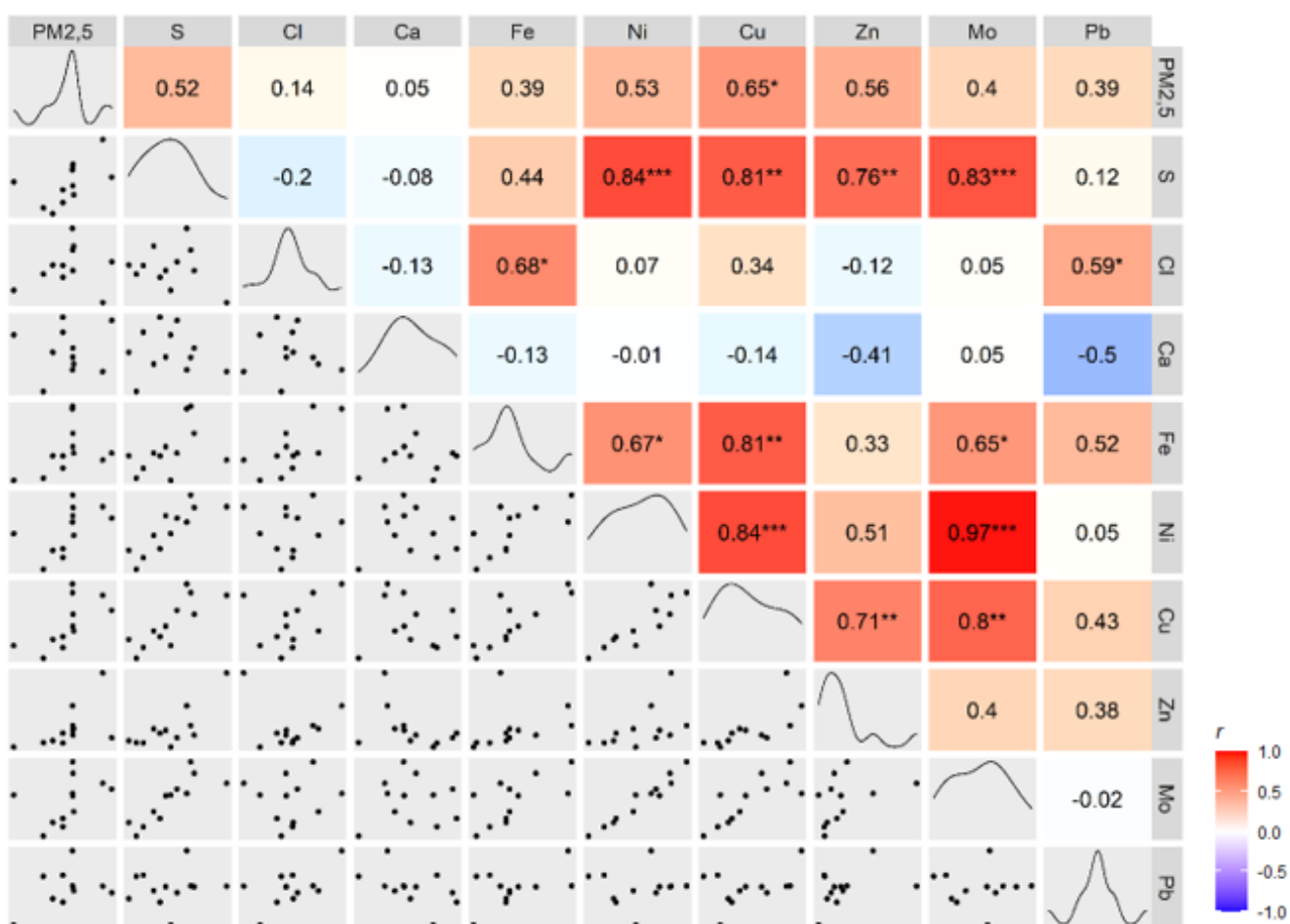
Iz dobivenih podataka ne može se zaključivati o tipičnim ukupnim koncentracijama za pojedine tehnike obrade metala jer se u svakoj jedinici uzorkovalo samo jedan dan, što nije reprezentativno. Pretpostavka je da se količina čestica u nekoj jedinici značajno mijenja ovisno o količini posla, ali da se karakteristike čestica ne mijenjaju značajno.



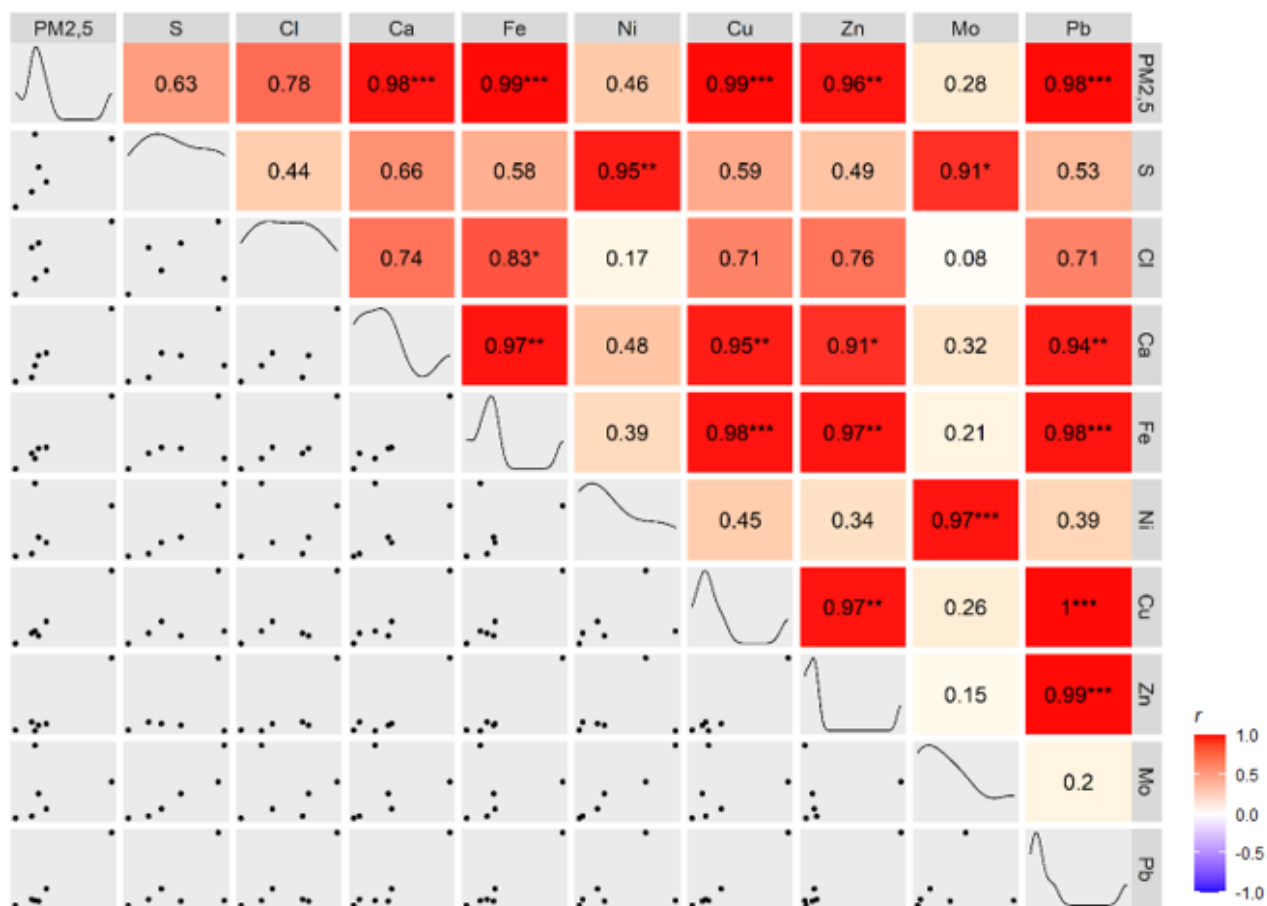
Slika 17. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u **prvoj jedinici** radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu.



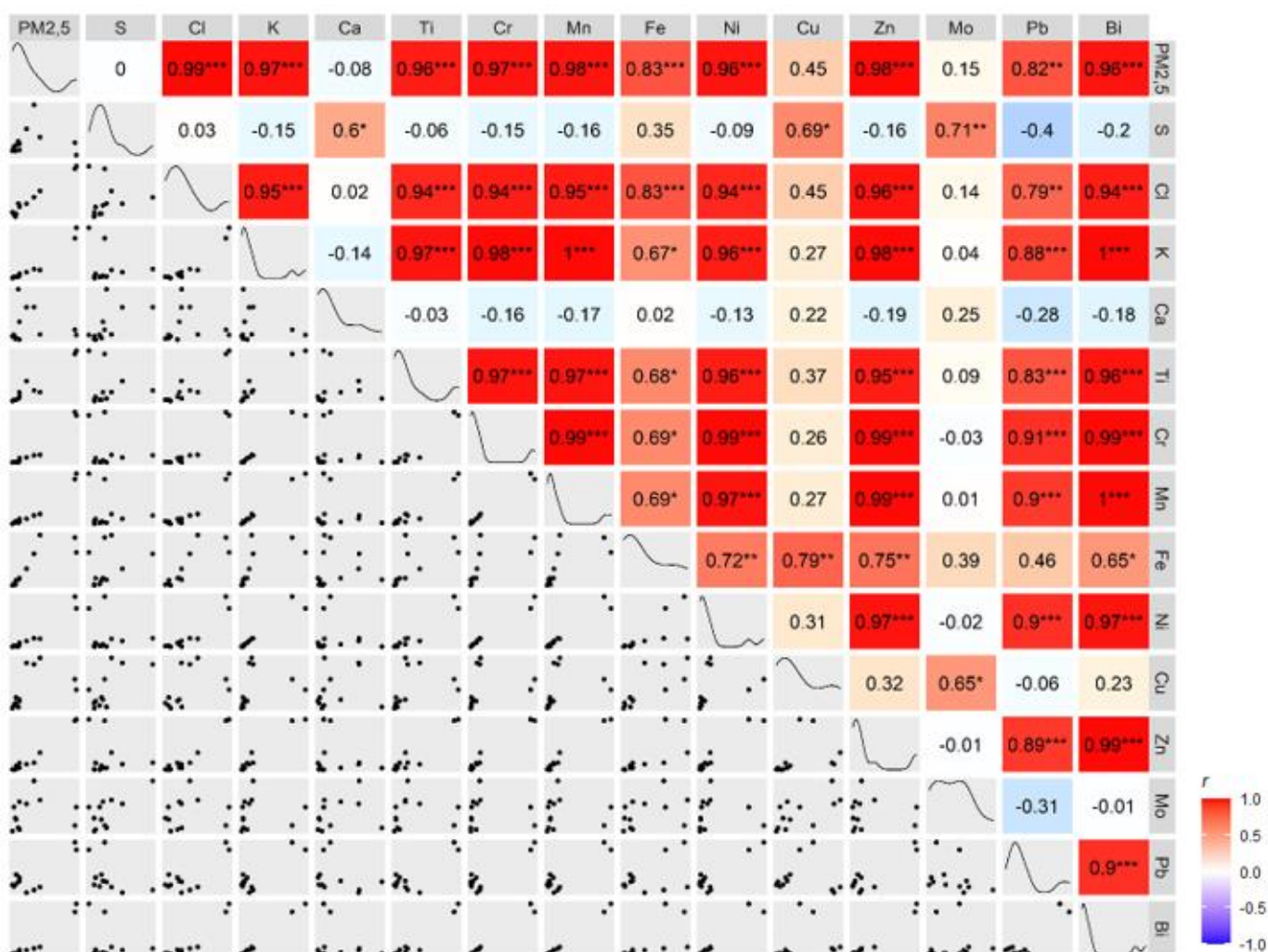
Slika 18. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u **drugo** jedinici radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu.



Slika 19. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u **trećoj jedinici** radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu.



Slika 20. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u četvrtoj jedinici radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu.



Slika 21. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u **petoj jedinici** radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu.

Na slikama 17 –21 prikazane su tablice s korelacijama između elemenata u lebdećim česticama te s dijagramima raspršenja za sve jedinice radionice za obradu metala. Zbog malog broja uzoraka prikupljenih u prvoj i četvrtoj jedinici moguće je da su vrlo jake korelacije u tablicama na slikama 17 i 19 posljedica malog broja mjerenja, a ne povezanosti elemenata. U svim jedinicama može se primijetiti vrlo dobra do izvrsna povezanost između Fe i PM_{2,5}. Izuzetak je treća jedinica, gdje je ta povezanost slaba, što je očekivano budući da je Fe imalo najveći udio u PM_{2,5} u svim jedinicama osim treće. U drugoj jedinici vrlo je jaka korelacija između Mn i Cu, što znači da potječu iz elektrode za MAG zavarivanje. U drugoj, trećoj i petoj jedinici primjećuju se slabije korelacije za Ca i PM_{2,5} te Ca i ostale elemente, što pokazuje da se Ca ne producira unutar jedinica radionice. Korelacije između elemenata prisutnih u žici za TIG zavarivanje (Ni, Cu, Mo) očekivano su jake u trećoj jedinici, dok to nije slučaj u četvrtoj gdje se koristila ista žica. Ti su elementi prisutni u sastavu obrađivanog nehrđajućeg čelika pa su se u četvrtoj jedinici producirali još brušenjem i rezanjem. Općenito, između elemenata detektiranih u trećoj jedinici korelacije su najslabije. U petoj jedinici primjećuje se izvrsna povezanost Bi s elementima prisutnim u elektrodama za zavarivanje (Cr, Mn, Ni) što potvrđuje njegovu produkciju zavarivanjem. Korelacija je jaka i između Bi i ostalih metala (Ti, Zn i Pb) što ukazuje na prisutnost Bi u materijalu koji se obrađivao. Također, u petoj jedinici Cu i Mo imaju slabu povezanost s PM_{2,5} te s većinom elemenata. Moguće je da su Cu i Mo rezultat resuspenzije uzrokovane plinskim rezanjem velikih limova, koji kad se odrežu padaju na pod. Resuspenzija se u jedinicama također događa i zbog kretanja radnika te manipulacije s čeličnim elementima.

Tablica 12 daje sažet pregled značajki različitih tehnika obrade metala u pojedinoj jedinici radionice. Značajke su određene na temelju usporedbe jedinica.

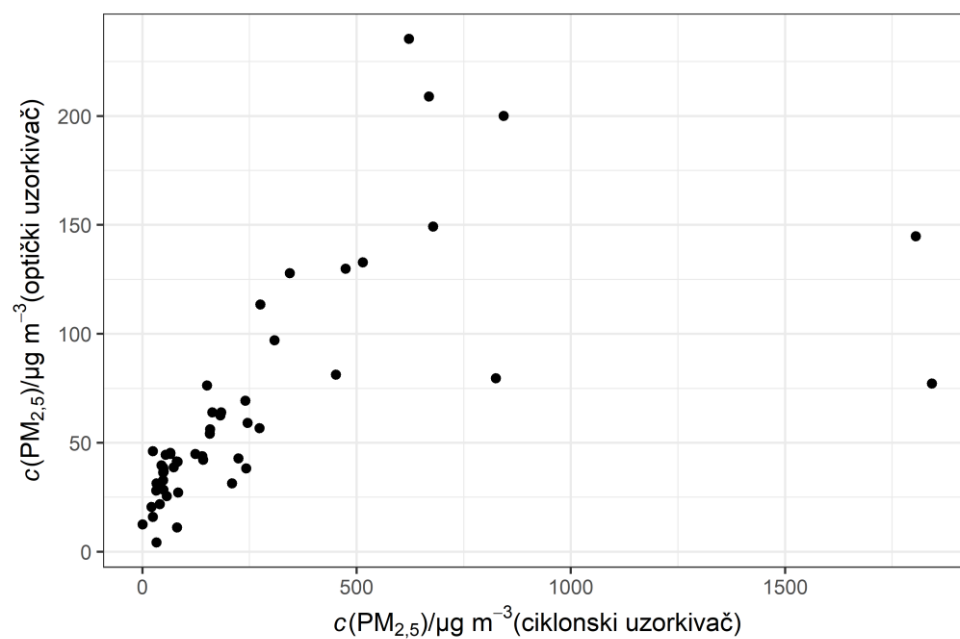
Tablica 12. Značajke različitih tehnika obrade metala po jedinicama

Jedinica radionice	Tehnika obrade	Značajke
1.	brušenje	omjer Fe i Zn: 6,08 najviša izmjerena koncentracija Fe (290 µg m ⁻³) najviša izmjerena koncentracija Cu (10,4 µg m ⁻³)
2.	MAG zavarivanje	omjer Fe i Zn: 5,11 najveći udio Fe u PM _{2,5} (36 %) najveći udio Mn u PM _{2,5} (7 %)
3.	TIG zavarivanje	omjer Fe i Zn: 0,88

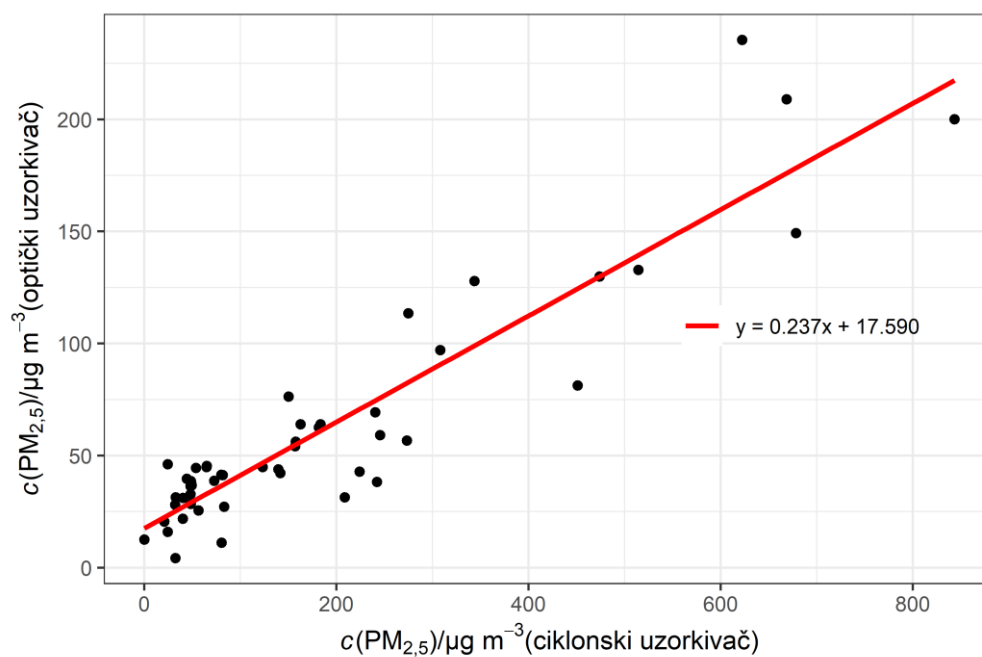
		najniže prosječne PM _{2,5} koncentracije (241 µg m ⁻³)
4.	TIG zavarivanje, brušenje, rezanje brusilicom	omjer Fe i Zn: 1,10 najveći udio Cu u PM _{2,5} (2 %)
5.	MAG zavarivanje, brušenje, rezanje brusilicom, plinsko rezanje	omjer Fe i Zn: 1,76 prisutan Bi najviše prosječne PM _{2,5} koncentracije (582 µg m ⁻³)

5.2. Koncentracije dobivene optičkim uzorkivačem

Optički uzorkivač prikupljao je podatke u jednakim vremenskim intervalima i na jednakoj udaljenosti od radnika kao i ciklonski. S obzirom da se tijekom uzorkovanja ciklonskim uzorkivačem dogodila gruba pogreška zbog koje su dva uzorka izbačena iz analize te da je između zamjene setova uzoraka prošlo određeno vrijeme, koncentracije izmjerene optičkim uzorkivačem u finijoj vremenskoj rezoluciji, daju potpuniji pregled hoda koncentracija u jedinicama. Međutim, uzorkivači detektiraju čestice na temelju različitih svojstava i u različitoj vremenskoj rezoluciji pa se očekuje razilaženje koncentracija izmjerenih ovim dvama uzorkivačima. Zbog toga je potrebno napraviti naknadnu kalibraciju optičkog uzorkivača. U tu svrhu, na slici 22 prikazane su PM_{2,5} koncentracije izmjerene optičkim uzorkivačem u svim jedinicama radionice za obradu metala, u ovisnosti o koncentracijama izmjerenim ciklonskim uzorkivačem, koje su uzete kao pouzdane. Vidljive su stršeće vrijednosti koje odgovaraju vrijednostima izmjerenim na početku uzorkovanja u prvoj i petoj jedinici. Naime, koncentracije dobivene ciklonskim uzorkivačem tada su bile visoke pa se pretpostavlja da je došlo do zasićenja optičkog uzorkivača. Kalibracijski pravac stoga je napravljen bez stršećih vrijednosti, u području gdje je zamjetna linearna ovisnost. Dobiveni kalibracijski pravac prikazan je na slici 23 zajedno s kalibracijskom jednadžbom. Jednadžba objašnjava tendenciju optičkog uzorkivača da podcjenjuje visoke koncentracije čestica. Dobiveni koeficijent korelacije iznosi 0,92.

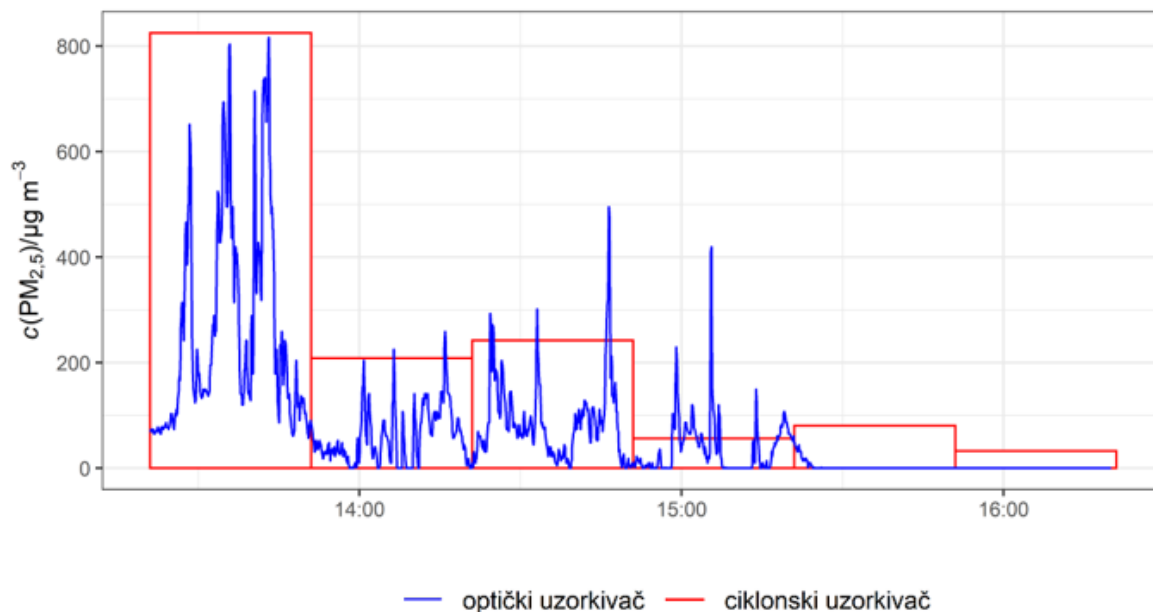


Slika 22. PM_{2,5} koncentracije izmjerene optičkim uzorkivačem u ovisnosti o koncentracijama izmjerenim ciklonskim uzorkivačem u svim jedinicama radionice za obradu metala.



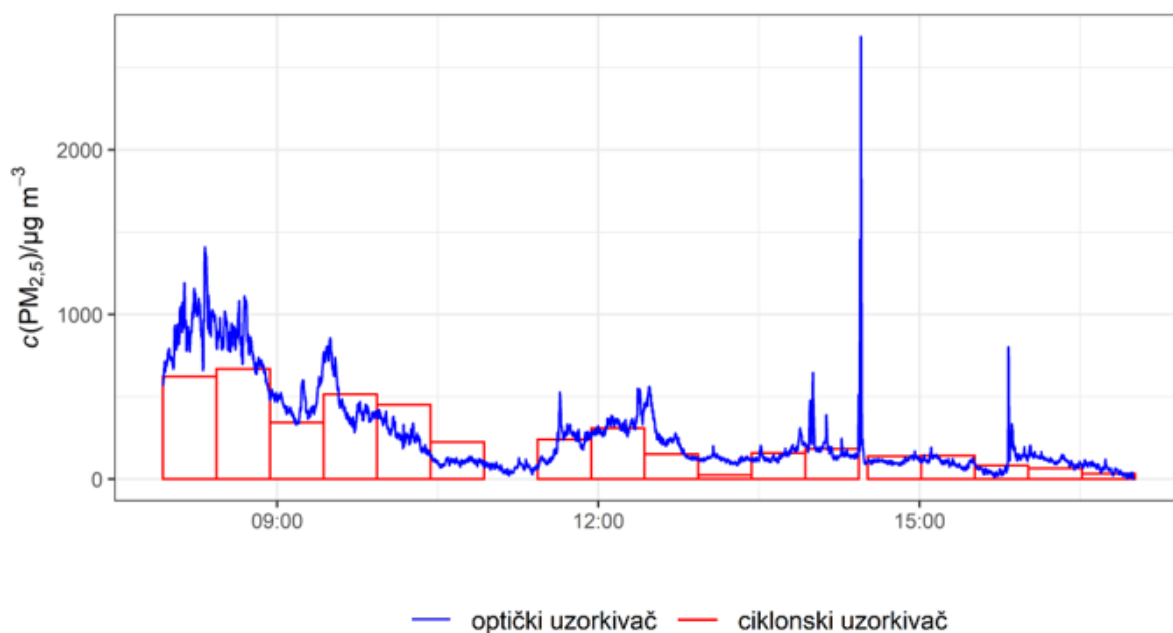
Slika 23. Kalibracijski pravac optičkog uzorkivača.

Konačno, pomoću kalibracijske jednadžbe dobivene su korigirane $PM_{2,5}$ koncentracije izmjerene optičkim uzorkivačem u pojedinoj jedinici radionice za obradu metala. Vremenski nizovi $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem prikazani su na slikama 24 – 28. Koncentracije dobivene pomoću ciklonskog uzorkivača prikazane su stupičastim dijagramom čiji stupci imaju crveni obrub pa tako svaki stupac predstavlja 1 uzorak. Koncentracije dobivene optičkim uzorkivačem prikazane su plavim linijama.



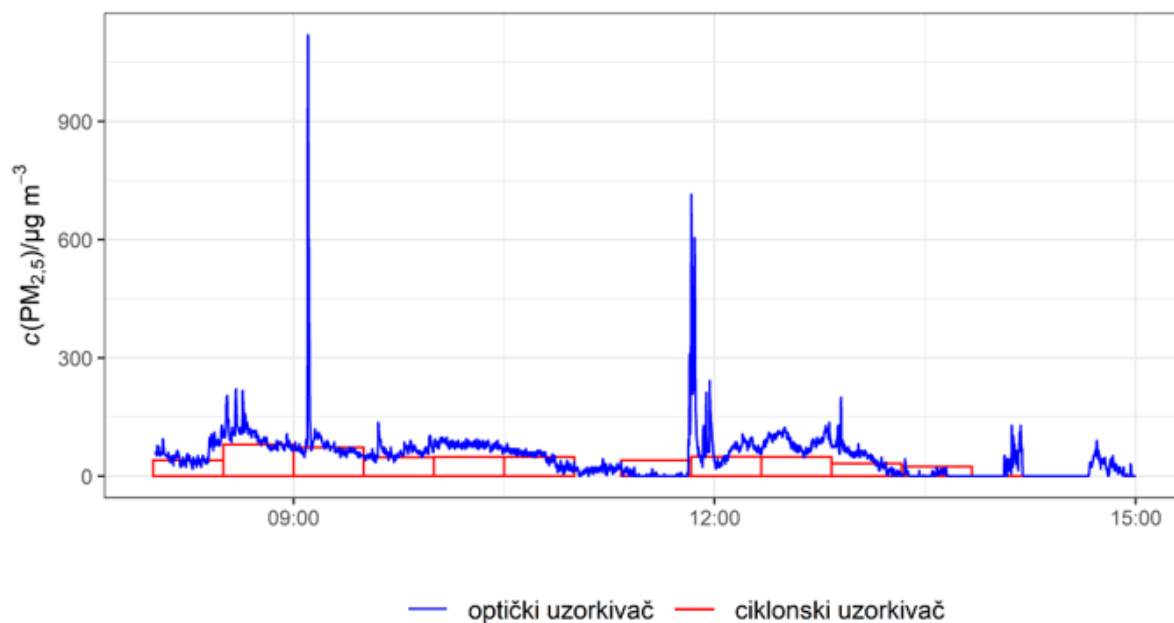
Slika 24. Vremenski niz $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u **prvoj jedinici** radionice za obradu metala.

U prvoj jedinici vidljivo je prilično dobro slaganje koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u prvoj polovici uzorkovanja. Odstupanje se može uočiti u drugoj polovici uzorkovanja, kada je optički uzorkivač zabilježio nekoliko kratkotrajnih maksimuma, koji izostaju kod ciklonskog uzorkivača zbog manje vremenske rezolucije.



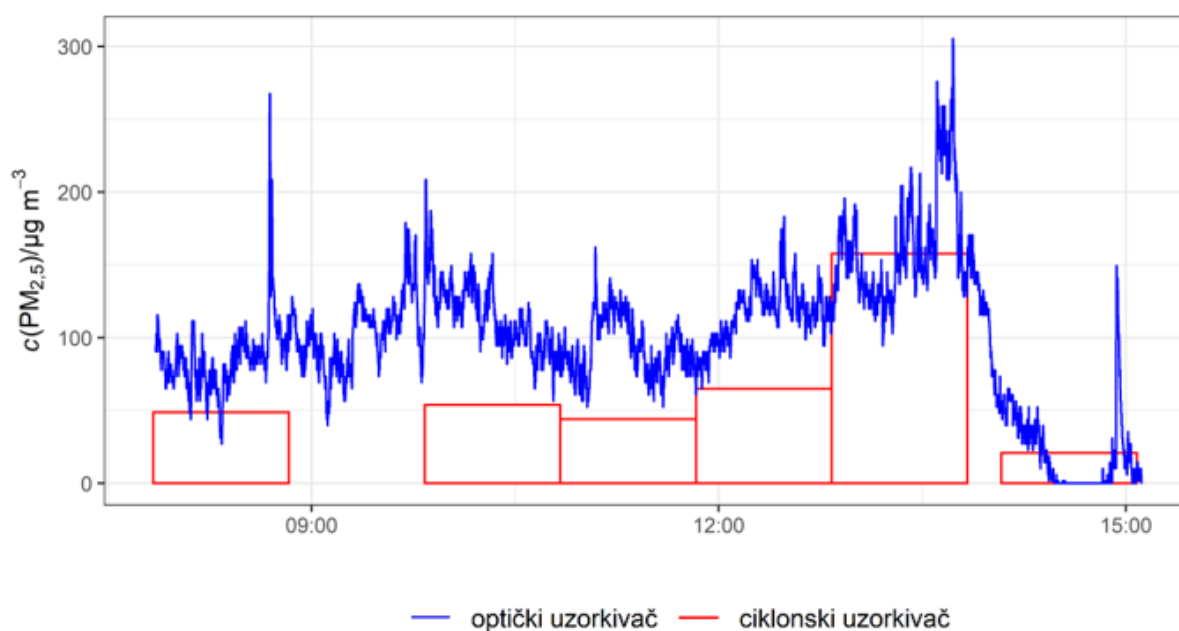
Slika 25. Vremenski niz $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u drugoj jedinici radionice za obradu metala.

Koncentracije izmjerene dvama uzorkivačima u drugoj jedinici radionice također se prilično dobro podudaraju, osim na početku uzorkovanja, gdje su koncentracije izmjerene optičkim uzorkivačem veće od koncentracija izmjerenih ciklonskim uzorkivačem. Oko 14:30 i 16:00 optički uzorkivač zabilježio je dva kratkotrajna maksimuma. Prvi maksimum zabilježen je tijekom druge zamjene uzoraka ciklonskog uzorkivača, a vidljivo je da tijekom prve zamjene, oko 11:00, nije bilo značajnih varijacija koncentracija.



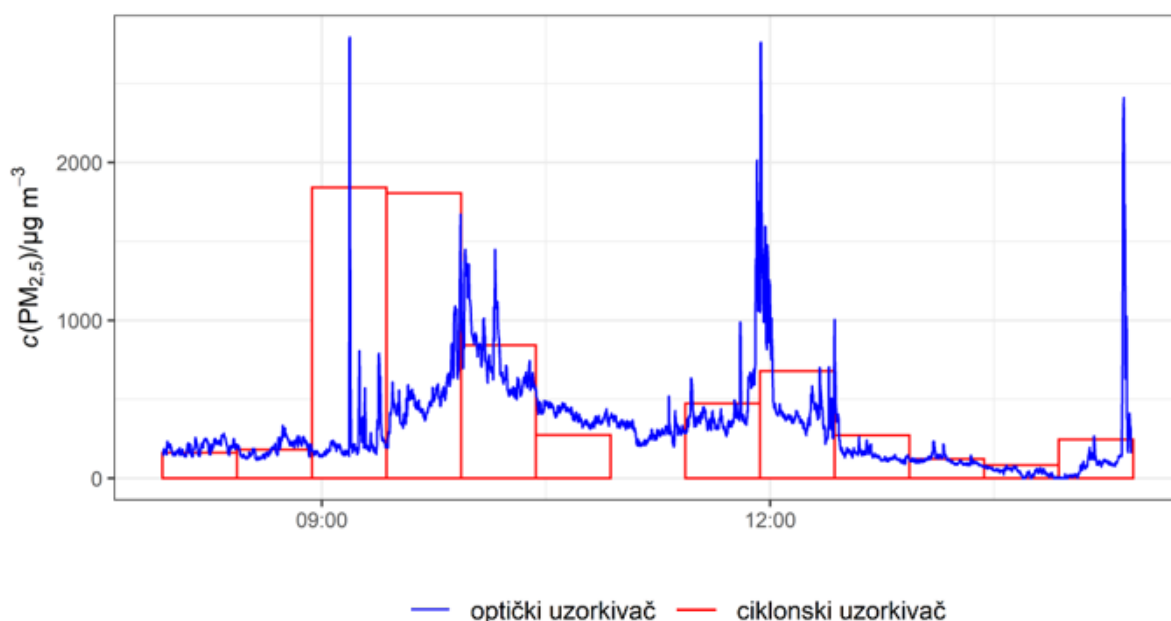
Slika 26. Vremenski niz $PM_{2.5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u **trećoj jedinici** radionice za obradu metala.

I u trećoj jedinici optički uzorkivač zabilježio je nekoliko vrlo izraženih maksimuma. U razdoblju od 14:30 do 15:00, iz kojeg nedostaje posljednji uzorak ciklonskog uzorkivača, koncentracije se nisu značajno razlikovale od ostalih izmjerenih optičkim uzorkivačem, izuzev kratkotrajnih maksimuma. Može se reći da se koncentracije izmjerene na dva načina i ovdje prilično dobro podudaraju, ako se zanemare maksimumi optičkog uzorkivača.



Slika 27. Vremenski niz $PM_{2.5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u **četvrtoj jedinici** radionice za obradu metala.

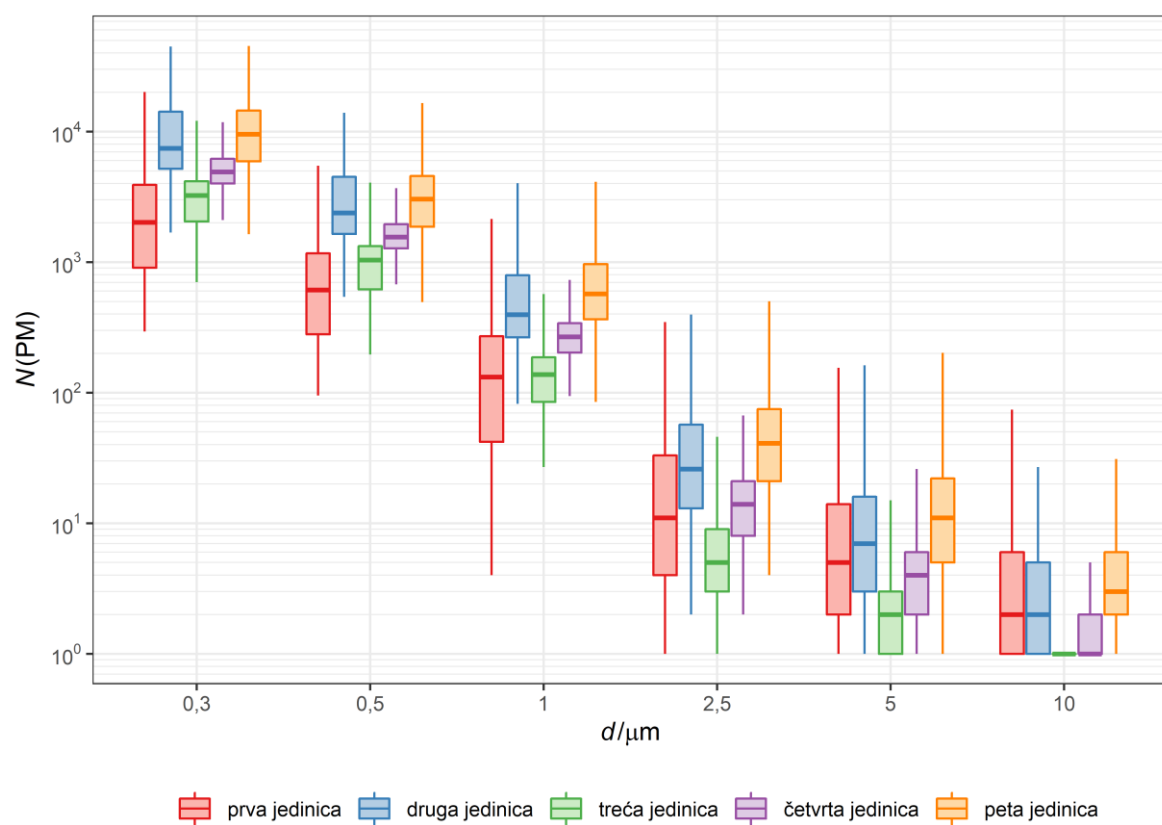
U četvrtoj jedinici optički uzorkivač zabilježio je porast koncentracija u razdoblju od 8:50 do 9:50, iz kojeg nedostaju koncentracije izmjerene ciklonskim uzorkivačem. Tijekom zamjene uzoraka ciklonskog uzorkivača, oko 14:00, optički uzorkivač zabilježio je pad $PM_{2,5}$ koncentracija. Ovdje su u većini slučajeva koncentracije izmjerene optičkim uzorkivačem veće od koncentracija dobivenih pomoću ciklonskog uzorkivača.



Slika 28. Vremenski niz $PM_{2,5}$ koncentracija izmjenjenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u **petoj jedinici** radionice za obradu metala.

U petoj jedinici na početku uzorkovanja koncentracije mjerene dvama uzorkivačama dobro su se slagale. Nakon toga optički uzorkivač zabilježio je nekoliko izraženih kratkotrajnih maksimuma. Ako se ne uzmu u obzir ti maksimumi, može se reći da se koncentracije mjerene dvama uzorkivačama i ovdje dobro podudaraju.

Na slici 29 prikazane su brojčane koncentracije izmjerene optičkim uzorkivačem u ovisnosti o veličini lebdećih čestica za sve jedinice radionice za obradu metala. Prikazani su rasponi brojčanih koncentracija, donji i gornji kvartili te medijani. Stršeće vrijednosti izostavljene su iz prikaza. Raspodjele čestica po veličini vrlo su slične u svim jedinicama. Vidljivo je da brojčane koncentracije opadaju s porastom veličine čestica, točnije da u svim jedinicama brojčano dominiraju najmanje čestice. Ovakav rezultat za zavarivanje je poznat od ranije, primjerice iz (Jenkins i sur., 2005.), gdje su zaključili da se zavarivanjem taljivom elektrodom u zaštitnoj plinskoj atmosferi primarno produciraju lebdeće čestice manje od $1\ \mu m$.



Slika 29. Raspodjela lebdećih čestica po veličini u svim jedinicama radionice za obradu metala. Prikazani su rasponi, donji i gornji kvartili te medijani, bez stršećih vrijednosti.

6. ZAKLJUČAK

Ovim radom provelo se istraživanje lebdećih čestica produciranih različitim tehnikama obrade metala: brušenjem, MAG zavarivanjem, MIG zavarivanjem i rezanjem. Cilj istraživanja bio je karakterizirati navedene tehnike prema emisiji lebdećih čestica. Očekivale su se znatno veće koncentracije lebdećih čestica i u njima prisutnih metala od koncentracija tipičnih za vanjski zrak na području Rijeke. Također se očekivalo da se koncentracije razlikuju ovisno tehnici obrade metala.

Kako bi se ostvario cilj i potvrdila očekivanja provelo se uzorkovanje lebdećih čestica pomoću ciklonskog i optičkog uzorkivača. Uzorkovanje je provedeno u 5 jedinica radionice za obradu metala u Rijeci, u razdoblju od 25. 4. 2022. do 29. 4. 2022. Ciklonskim uzorkivačem prikupljena su 53 uzorka, od kojih je 47 polusatnih i 6 satnih. Gravimetrijskom metodom određena je masena koncentracija deponiranih čestica te je provedena elementna analiza pomoću XRF tehnike. Određene su koncentracije S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb i Bi, od kojih većina predstavlja rizik za zdravlje radnika. Optičkim uzorkivačem vršila su se mjerenja u vremenskoj rezoluciji od 5 s. Osim masenih koncentracija, optičkim uzorkivačem dobivene su brojčane koncentracije čestica sljedećeg raspona optičkih veličina: 0,3 – 0,5 μm , 0,5 – 1 μm , 1 – 2,5 μm , 2,5 – 5 μm , 5 – 10 μm i > 10 μm . S obzirom da optički uzorkivač detektira čestice na temelju optičkih, a ne aerodinamičkih svojstava, napravljena je naknadna kalibracija na temelju mjerenja ciklonskog uzorkivača.

Rezultati pokazuju da se svim tehnikama obrade emitiraju značajne količine lebdećih čestica. Štoviše, prosječne PM_{2,5} koncentracije odgovarale su indeksu kvalitete zraka loše do izuzetno loše. Pokazano je i da koncentracije te elementni sastav lebdećih čestica ovise o tehnici obrade i obrađivanom materijalu. U svim jedinicama osim treće i četvrte, u kojima se obavlja TIG zavarivanje, dominiralo je Fe. Koncentracije Fe u brusionici dosegle su 290 $\mu\text{g m}^{-3}$, što je 2900 puta veće od koncentracije izmjerene u centru Rijeke. U trećoj jedinici dominirao je Zn, čija je prosječna koncentracija bila 262 puta veća od one izmjerene u centru Rijeke. U četvrtoj jedinici gdje se osim TIG zavarivanja vrše brušenje i rezanje brusilicom, prosječne koncentracije Fe i Zn bile su podjednake. Jedino u petoj jedinici detektiran je Bi. Izračunati koeficijenti korelacije pokazuju izvrsnu povezanost Bi s elementima prisutnim u elektrodama za MAG zavarivanje, što pokazuje da se Bi producirao zavarivanjem. Na temelju prikaza raspodjela lebdećih čestica po veličini zaključeno je da u svim jedinicama brojčano dominiraju najmanje čestice.

LITERATURA

1. Antonini J. M., "Health Effects Welding," *Critical Reviews in Toxicology*, 33 ; 1, 61–103, (2003), doi: 10.1080/713611032.
2. Berlinger B. *et al.*, Physicochemical characterisation of different welding aerosols, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399 ; 5, 1773–1780, (2011), doi: 10.1007/s00216-010-4185-7.
3. Bigler J., Mr. Bigler's MOODLE Site - Customizeable Periodic Table & Element Data (Excel Spreadsheet), 2022
< <http://www.mrbigler.com/Chemistry-1/reference.shtml> > (26.8.2022.)
4. Binnig J., Meyer J., Kasper G., Calibration of an optical particle counter to provide mass for well-defined particle materials, *Journal of Aerosol Science*, 38 ; 3, 325–332, (2007), doi: 10.1016/j.jaerosci.2006.12.001.
5. Bohanon H. R. *et al.*, An international survey of indoor air quality, ventilation, and smoking activity in restaurants: A pilot study, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 13 ; 5, 378–392, (2003), doi: 10.1038/sj.jea.7500284.
6. Brouwer P., *Theory of XRF*, Almelo, Netherlands: PANalytical BV, 2010.
7. Burnett C. M. L., Wikimedia Commons: Cyclonic separator, 2007.,
<<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1887330>> (4.8.2022.)
8. Colbeck I., Lazaridis M., *Aerosol Science: Technology and Applications*, 2014.
9. Čargonja M., *Elementna analiza lebdećih čestica u zraku i bioloških uzoraka radnika u radionicama za obradu metala*, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2020.
10. Franco G. and Franco F., Bernardino Ramazzini: the father of occupational medicine, *American Journal of Public Health* (2001), 91, 1382
11. Fromme H. *et al.*, Chemical and morphological properties of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air, *Atmospheric Environment*, 42 ; 27, 6597–6605, (2008), doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.04.047.
12. Helmis C. G. *et al.*, Indoor air quality in a dentistry clinic, *Sci. Total Environ.*, vol. 377, no. 2-3, pp. 349 – 365, (2007), doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.100.
13. Jacob D. J., *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999.

14. Jaenicke, R., Tropospheric aerosols in Aerosol-Cloud-Climate Interactions, P.V. Hobbs (Ed.), Intl. Geophys. Ser., 54, Academic Press (1993), San Diego, CA, 1–31.
15. Jenkins N. T., Eagar T. W., Chemical analysis of welding fume particles. Welding journal, New York, 84(6), 87, (2005)
16. Jenkins N. T., Pierce W. M. G, Eagar T. W., “Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes,” Welding Journal (Miami, Fla), 84 ; 10, (2005)
17. Koponen I. K, Asmi A, Keronen P., Puhto K., Kulmala M., Indoor air measurement campaign in Helsinki, Finland 1999 - The effect of outdoor air pollution on indoor air, Atmospheric Environment, 35 ; 8, 1465–1477, (2001), doi: 10.1016/S1352-2310(00)00338-1.
18. Krasnov H. *et al.*, 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, 1. 2014.
19. Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj,
<<http://iszz.azo.hr/iskzl/help.htm>> (26.7.2022.)
20. Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima, Narodne Novine 13/09 (300) i 75/13, 2009.
21. Ramachandran S., Atmospheric Aerosols: Characteristics and Radiative Effects, 1 edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2018.
22. Roesler J. A., Woitowitz H. J. (1996), Welder’s siderosis progressing to interstitial pulmonary fibrosis after ongoing exposure to welding fumes, Eur. Resp. J. 9:220S.
23. Simeon V., Hrvatska nomenklatura anorganske kemije. Zagreb: Školska knjiga, 1996.
24. Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku, Narodne novine 77/20 (1465), 2022.
25. WHO (2021) – Fact sheet: Ambient (outdoor) air pollution,
<[https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)> (25.7.2022.)
26. WHO (2022) – Fact sheet: Household air pollution and health,
<<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>> (26.7.2022.)
27. Williams R. *et al.*, The 1998 Baltimore Particulate Matter Epidemiology–Exposure Study: Part 1. Comparison of ambient, residential outdoor, indoor and apartment particulate matter monitoring, Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 10 ; 6, 518–532, (2000), doi: 10.1038/sj.jea.7500107.

28. Zakon o zaštiti zraka, Narodne novine 127/19, 57/22, 2022.
29. Žitnik M. *et al.*, Time-resolved measurements of aerosol elemental concentrations in indoor working environments, *Atmospheric Environ.*, vol. 44, no. 38, pp. 4954 – 4963, (2010), doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.08..

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz nekih linija označenih prema Siegbahnovoj notaciji (Brouwer, 2010., prilagođeno).	11
Slika 2. Primjer XRF spektra (Čargonja, 2020.).	12
Slika 3. Shematski prikaz ciklonskog odvajanja čestica (Burnett, 2007., prilagođeno).	14
Slika 4. Ciklonski uzorkivač Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci.	15
Slika 5. Kalibracijski pravac protoka zraka kroz ciklonski uzorkivač.	16
Slika 6. Optički uzorkivač čestica Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci.	17
Slika 7. Brusač u prvoj jedinici radionice za obradu metala u kojoj je provedeno uzorkovanje.	18
Slika 8. Eksperimentalni postav za XRF tehniku Laboratorija za elementnu mikroanalizu Fakulteta za fiziku Sveučilišta u Rijeci.	21
Slika 9. Osjetljivosti sustava za K linije.	22
Slika 10. Periodni sustav elemenata s označenim elementima detektiranim XRF tehnikom. (Bigler, 2022.), nazivi elemenata prema (Simeon, 1996.).	24
Slika 11. Usporedni prikaz vremenskih nizova $PM_{2,5}$ i elementnih koncentracija u svim jedinicama radionice za obradu metala.	26
Slika 12. Vremenski nizovi $PM_{2,5}$ i elementnih koncentracija u prvoj jedinici radionice za obradu metala.	27
Slika 13. Vremenski nizovi $PM_{2,5}$ i elementnih koncentracija u drugoj jedinici radionice za obradu metala.	28
Slika 14. Vremenski nizovi $PM_{2,5}$ i elementnih koncentracija u trećoj jedinici radionice za obradu metala.	29
Slika 15. Vremenski nizovi $PM_{2,5}$ i elementnih koncentracija u četvrtoj jedinici radionice za obradu metala.	30
Slika 16. Vremenski nizovi $PM_{2,5}$ i elementnih koncentracija u petoj jedinici radionice za obradu metala.	31
Slika 17. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u prvoj jedinici radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu	

prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu. 37

Slika 18. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u **drugoj jedinici** radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu. 38

Slika 19. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u **trećoj jedinici** radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu. 39

Slika 20. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u **četvrtoj jedinici** radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu. 40

Slika 21. Tablica korelacija između elemenata prisutnih u lebdećim česticama izmjenjenim u **petoj jedinici** radionice za obradu metala. Na dijagonali su prikazane raspodjele elemenata po koncentracijama (x-os: koncentracija; y-os: učestalost), u donjem trokutu prikazani su grafovi raspršenja, a u gornjem Pearsonovi koeficijenti korelacije. Statistički značajni koeficijenti korelacije označeni su zvjezdicama (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$), a jačina korelacije opisana je bojom prema skali u donjem desnom kutu. 41

Slika 22. $PM_{2,5}$ koncentracije izmjerene optičkim uzorkivačem u ovisnosti o koncentracijama izmjenjenim ciklonskim uzorkivačem u svim jedinicama radionice za obradu metala. 44

Slika 23. Kalibracijski pravac optičkog uzorkivača. 44

Slika 24. Vremenski niz $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u **prvoj jedinici** radionice za obradu metala. 45

Slika 25. Vremenski niz $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u **drugoj jedinici** radionice za obradu metala. 46

- Slika 26.** Vremenski niz $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u trećoj jedinici radionice za obradu metala. 47
- Slika 27.** Vremenski niz $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u četvrtoj jedinici radionice za obradu metala. 47
- Slika 28.** Vremenski niz $PM_{2,5}$ koncentracija izmjerenih ciklonskim i optičkim uzorkivačem u petoj jedinici radionice za obradu metala. 48
- Slika 29.** Raspodjela lebdećih čestica po veličini u svim jedinicama radionice za obradu metala. Prikazani su rasponi, donji i gornji kvartili te medijani, bez stršećih vrijednosti. 49

POPIS TABLICA

Tablica 1. Granične (GV) i ciljne vrijednosti (CV) za pojedine lebdeće čestice u vanjskom zraku propisane Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN/77/20 (1465)).	5
Tablica 2. Tablica za određivanje indeksa kvalitete zraka. Sve koncentracije navedene su u $\mu\text{g m}^{-3}$ (Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj).	5
Tablica 3. Granične vrijednosti izloženosti (GVI) i kratkotrajne granične vrijednosti izloženosti (KGVI) opasnim tvarima u ukupnoj (U) i respirabilnoj (R) prašini propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 13/2009 (300)).	7
Tablica 4. Značajke jedinica radionice za obradu metala u kojoj je provedeno uzorkovanje.	17
Tablica 5. Popis standarda korištenih za kalibraciju XRF sustava.	21
Tablica 6. Osjetljivosti sustava korištene za kvantitativnu analizu.	23
Tablica 7. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti $\text{PM}_{2,5}$ i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u prvoj jedinici radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u $\text{PM}_{2,5}$.	32
Tablica 8. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti $\text{PM}_{2,5}$ i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u drugoj jedinici radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u $\text{PM}_{2,5}$.	32
Tablica 9. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti $\text{PM}_{2,5}$ i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u trećoj jedinici radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u $\text{PM}_{2,5}$.	33
Tablica 10. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti $\text{PM}_{2,5}$ i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u četvrtoj jedinici radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u $\text{PM}_{2,5}$.	33
Tablica 11. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti $\text{PM}_{2,5}$ i elementnih koncentracija tijekom uzorkovanja u petoj jedinici radionice. Koncentracije su zaokružene prema pogrešci mjerenja. Naveden je i relativni udio pojedinog elementa u $\text{PM}_{2,5}$.	34
Tablica 12. Značajke različitih tehnika obrade metala po jedinicama	42