

Екол. зашт. живот. сред.	Том.	Број	стр.	Скопје
Ekol. zašt. život. sred.	1	1-2	1-123	1993
	Vol.	No	p.p.	Skopje

Примено во редакцијата:
2 јули 1992

ISSN 0354-2491
УДК 504.3.054:[546.815:535.34
оригинален научен труд

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ОЛОВО ВО ВОЗДУХОТ СО ПРИМЕНА НА ЕЛЕКТРОТЕРМИЧКА АТОМСКА АПСОРПЦИОНА СПЕКТРОМЕТРИЈА

Трајче СТАФИЛОВ¹, Зоран КОВАЧЕВСКИ¹ и Магдалена ТРАЈКОВСКА²

¹Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет „Св.
Кирил и Методиј“, П. фах 162, 91000 Скопје, Македонија
²Рударски институт, 91000 Скопје, Македонија

ИЗВОД

Стафилов, Т., Ковачевски, З., Трајковска, М. (1993). Определување на олово во воздухот со примена на електротермичка атомска апсорпциона спектрометрија. Екол. Зашт. Живот. Сред., Том 1, Бр. 1, Скопје.

Во трудот се прикажани различни методи за определување на оловото во воздухот во неоргански и органски соединенија, со примена на електротермичката атомска апсорпциона спектрометрија. Со испитувањата е покажано дека за определувањето на оловото во неорганските соединенија најдобро е пробата од воздух да се зема во апсорпционен раствор од HNO_3 , додека за определувањето на оловото во алкилоловните соединенија пробата се зема со нивна адсорпција на активен јаглен и силика гел. Границата на детекција на оловото со примена на овие методи изнесува $0,03 \text{ ng}$ олово внесени во графитната печка, додека релативната стандардна девијација се движи од 3,8 до 8,5%. Применувајќи ги усвоените постапки, извршени се поголем број определувања на застапеноста на оловото на различни места во Скопје. Утврдено е дека концентрацијата на оловото во Скопје е висока (особено на некои многу прометни раскрсници). Таа се движи од $0,51$ во зони пооддалечени од сообраќајници, па до околу $15 \mu\text{g m}^{-3}$ на некои раскрсници (за двочасовни периоди на земање на проби), односно од $0,75$ до $1,55 \mu\text{g m}^{-3}$ за 24-часовни периоди. Исто така, и концентрацијата на оловото во форма на алкилоловни соединенија е висока и се движи од $0,15$ - $0,86 \mu\text{g m}^{-3}$ за двочасовни временски периоди.

Клучни зборови: Олово, тетраетил олово, определување, воздух, електротермичка атомска апсорпциона спектрометрија, урбана експозиција.

ABSTRACT

Stafilov, T., Kovačevski, Z, Trajkovska, M. (1993). Determination of lead in air by electrothermal atomic absorption spectrometry. Ekol. Zašt. Život. Sred., Vol. 1, No 1. Skopje.

In this article, different methods for lead determination in various inorganic and organic compounds in the air, by electrothermal atomic absorption spectrometry, are presented. The most convenient method for lead determination in inorganic compounds is based on absorption of the air sample in HNO_3 solution; and alkyl lead was determined after adsorption of the air sample on active carbon or silica gel. The limit of detection of this method is 0.03 ng lead and the relative standard deviation is in the 3.8 - 8.5% range.

Using this procedures, the determination of lead in the air, in the different places in Skopje, was accomplished.

Key words: Lead, tetraethyl lead, air, determination, electrothermal atomic absorption spectrometry, urban lead exposure.

ВОВЕД

Процесот на индустријализација и урбанизација, односно модернизацијата на начинот на живеење, го следат опасностите од промената на надворешната средина, кои влијаат врз здравјето

на човекот. Паралелно со порастот на активностите на човекот на сите полиња, почнуваат да се појавуваат и првите знаци на предупредување дека претстои криза на

опстојувањето не само на околните екосистеми, туку и на човекот, ако веднаш не отпочне да се води грижа за контрола на изворите на загадувањето.

И воздухот, иако е базичен и егзистенцијален ресурс за живот, не е поштеден од загадувањата. Една од најштетните компоненти, која може да е присутна во воздухот, е оловото.

Природните извори, како што е правта и гасовите кои дифундираат од земјината кора, многу малку ја загадуваат атмосферата со олово. Утврдено е дека само околу $0,0005 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ на оловото во воздухот (помалку од 1%) се однесува на природните извори (Prpić-Majić, 1986), додека останатото олово што е присутно во воздухот потекнува од извори кои со својата активност ги создал човекот. Ако се исклучат отпадните гасови од индустриските објекти (на пр. топилници за олово), поголемиот дел од оловото во атмосферата на населените подрачја потекнува од издувните гасови од автомобилите. Во поголем број населени места околу 90% од оловото во воздухот потекнува од моторните возила (Gething, 1989).

Оловото во моторните бензини се додава како антидетонатор при нивното согорување во форма на тетраалкил олово (ТАО). Антидетонаторските средства, коишто содржат алкил оловни соединенија, започнале да се додаваат на комерцијалните бензини за да се подобри октанската вредност на бензинот (Messman, 1981). Најупотребувано од сите овие средства е тетраетил оловото (ТЕО), $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$.

Дозволените концентрации на Pb во моторните бензини во различни земји се различни и се движат од $0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ во Јапонија и САД, $0,15 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ во поголем број европски земји, до $0,6 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ во Македонија (Knežević, 1989).

Оловото кое се емитира во атмосферата по согорувањето на моторните бензини, кои како антидетонатори содржат тетраетил олово, претежно е во форма на неоргански соединенија. Најчесто во издувните гасови се присутни: PbClBr (со дијаметар на честичките од $2\text{--}10 \mu\text{m}$), А и Б формите на $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{PbSiBr}$ (со дијаметар на честичките помали од $1 \mu\text{m}$), PbSO_4 и мешан оксид и халогенид на оловото $\text{PbO}\cdot\text{PbClBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Оловото сврзано во органски соединенија е застапено во овие гасови во мали количества како тетраалкил и триалкил оловни соединенија. Најновите испитувања покажуваат дека во воздухот во населени места односот на застапеноста на оловото во неорганските спрема застапеноста во органските соединенија е од 20:1 до 37:1 (Prpić-Majić, 1986).

Во воздухот на урбаните подрачја концентрацијата на оловото кое настанува со согорување на оловните бензини, е функција од концентрацијата на оловото во бензинот, од густината на патниот промет и оддалеченоста од

патните сообраќајници. Исто така, на ова, влијание имаат и метеоролошките услови, фреквенцијата на застои во прометот, состојбата на патиштата, исправноста на возилата и др. Поради големиот број на фактори кои влијаат, вредностите на концентрациите на оловото се различни во различни населени места.

Влијанието на оловото од воздухот врз човечкиот организам темелно се проучува. Се смета дека за $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Pb во воздухот, доаѓа до зголемување на Pb во крвта за околу $2 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Gething, 1989). Труењето со Pb е познато многу одамна. Потребно е да се напомене и тоа дека во населените места, во зголемувањето на концентрацијата на оловото во организмот учествуваат и боите, козметичките препарати за боење на кожата и косата, садовите во домаќинствата, пушењето и алкохолот (утврдено е дека оние што пушат и пијат редовно имаат за околу 10-12% повеќе олово во крвта од другите) и друго.

Постојат контроверзни студии за влијанието на оловото на психичката состојба на луѓето, како и на коефициентот на интелигенцијата. Од друга страна, утврдено е дека кај луѓето со зголемено присуство на олово во крвта (над $40 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) доаѓа до намалување на содржината на хемоглобин во крвта што доведува до анемија (Gething, 1989). Утврдено е, исто така, дека со зголемувањето на присуството на оловото во организмот (над $20 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), доаѓа до инхибиција на дехидратазата на γ -аминолевулинската киселина и нејзино зголемено присуство во плазмата. Исто така, утврдено е дека зголемената застапеност на оловото во организмот доведува и до инхибиција на нуклеотидазата на пиримидин -5, -N и на D-витаминот. Забележано е и зголемување на крвниот притисок кај луѓе кај кои е утврдено дека присуството на оловото во крвта е над $40 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

И покрај тоа што при согорувањето на бензините во автомобилските мотори оловото се исфрла во форма на неоргански соединенија, еден дел се исфрла и во форма на органски соединенија на оловото (тетраетилово, триетилово и др.). Влијанието на овие соединенија врз здравјето на човекот е значително. Така на пример, при испитувањето на здравствената состојба кај вработени изложени на испарувања од бензин, констатирано е дека кај 85% од вработените кои биле изложени на испарувањата над 10 години се забележани симптоми на труење, додека кај оние кои биле изложени под 10 години овој процент изнесува 57%. Од сите овие соединенија на оловото, најотровно е триетил оловото. Тетраетилоловото во црниот дроб преминува во триетилово (Nielsen et al. 1981).

При испитувањето на влијанието на овие соединенија на оловото констатирани се различни пореметувања на здравјето кај луѓето: автономска

дисфункција, хиперестенична неуроза, левулински стрес, миоестеничен синдром, васкуларна хипотонија, брадикардија, хипотермија, промени во серумскиот електролит преку промената во киселините и базни фосфатази, неурозни ефекти преку влијанието на целуларниот метаболизам во централниот нервен систем. Вршени се експерименти со глумци, при што е забележана појава на карцином при изложување на поголеми концентрации од тетраетилолово (Epstein, 1968).

Сите прописи кои опфаќаат определување на оловото во воздухот, предвидуваат негово следење преку аспирирање на извесно количество на воздух низ филтер (најчесто 24 часа) со посебни пумпи. Потоа се врши определување на оловото во нафатениот прав на филтерот со различни постапки (спектрофотометрија, атомска апсорпциона спектрометрија - ААС и др.). И законот за заштита на воздухот од загадување на Р. Македонија („Сл. весник на СРМ“, бр. 20, 29.04.1974) предвидува ваков начин на определување на оловото во воздухот. Максимално дозволениите концентрации (МДК) на олово во воздухот во различни земји се различни. Кај нас, средно-дневната МДК на олово во населени места изнесува $0,7 \mu\text{g m}^{-3}$, во работни простории $150 \mu\text{g m}^{-3}$, додека МДК за тетраетил олово во работни простории изнесува $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (ЈУС бр. 3. Б. 0.001, 1.1.1972). Во

светските норми овие МДК се, главно, пониски и се движат од 0,3-1; од 10-150 и од 1-5 $\mu\text{g m}^{-3}$, соодветно.

Меѓутоа, при овие определувања можно е да се направат грешки, особено во оние делови на населени места каде што фреквенцијата на возила е значителна. Имено, исфрлените оловни соли во овие зони можат да бидат сè уште во гасна состојба, така што може нивните честички да не бидат задржани на филтерот. Од друга страна, алкил оловните соединенија, кои се во гасна состојба, не се задржуваат на филтерот и тие не се регистрираат при определувањето на оловото. Дури и при определувањето на тетраетилолово во работни средини може да се случи, ако не се примени соодветна метода, да не се регистрира точната концентрација на оловото.

Со цел да се добие сознание за погодноста на соодветна метода за земање на проби од воздух и определување на оловото во неоргански и во органски соединенија, извршени се различни испитувања дадени во овој труд. Од друга страна, поради стекнување на одредени сознанија за застапеноста на оловото во Скопје, извршени се поголем број испитувања на застапеноста на оловото на различни места во Скопје. При овие испитувања определувањето на оловото беше вршено со помош на електротермичката атомска апсорпциона спектрометрија (ЕТААС).

МЕТОДИ НА РАБОТА

Земање на проби

Пробите од воздух за испитување на застапеноста на оловото се земани со следните пумпи:

1. Пумпа модел АППА-30 од фирмата ХИГИЕСТ. Оваа пумпа има 3 влеза за проток од $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ и еден влез со максимален проток од $25 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. На последниот влез можно е поставување на филтер, а при испитувањето на оловото од воздухот користени се филтри од фирмите Wathman и Glassfiber.

2. Пумпа модел Delta (Лондон) со проток од $1,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

3. Пумпа модел Karlleister Solingen со проток од $25 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, која е користена за земање на проби од прав во воздухот, а притоа е употребуван филтер од типот Scheicher and Schull No. 9.

Аспирирањето на воздухот од сите наведени пумпи трае по 2 часа, со исклучок на три 24-часовни проби.

Како апсорпциони средства беа користени:

а) Раствор на 4% HNO_3 ;

б) Раствор од 3% H_2O_2 и 50% HNO_3 .

Растворите со волумен од по 10 cm^3 или 20 cm^3 се поставуваат во испиралки, кои директно се поврзани со пумпата.

Како адсорпциони средства се користени активен јаглен (гранулиран) и силикагел (во ампули).

Приготвување на пробите

Пробите за испитување на застапеноста на оловото во неорганските соединенија, како и во ТАО во воздухот, земени со апсорпциони средства, се анализирани директно од растворите. Атсорпционите средства (активен јаглен и силикагел) се десорбираат со по 10 cm^3 етанол, а потоа се врши определување на оловото од алкохолниот раствор со примена на ЕТААС.

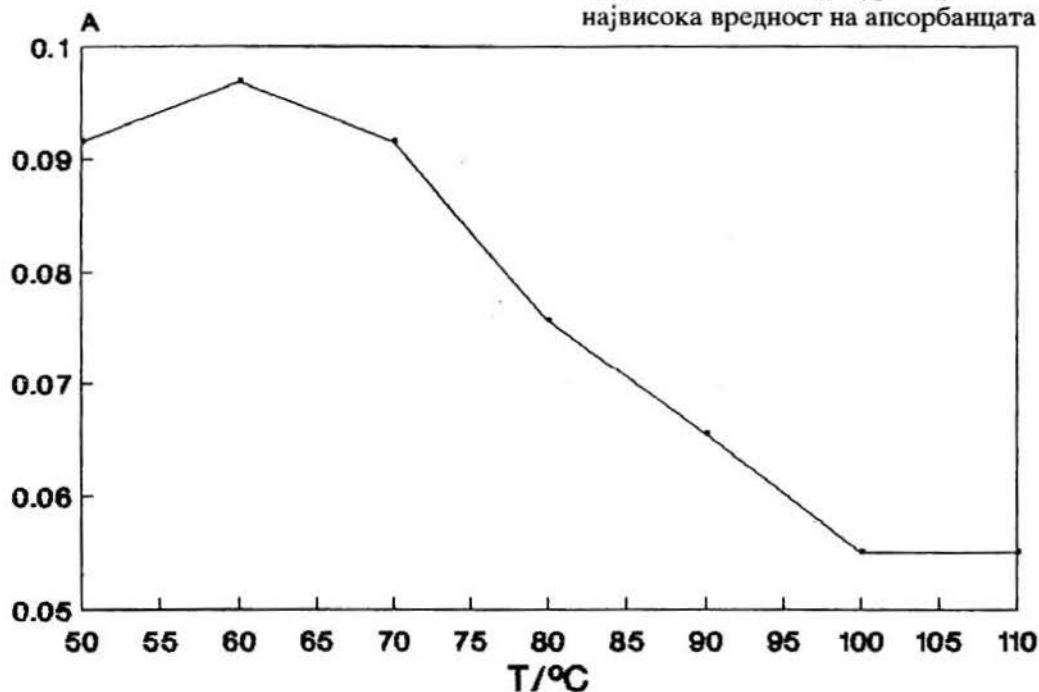
Пробите од воздух со кои се определува оловото во правта, се анализираат од раствори добиени со претходна обработка на филтерот на кој се задржува самата прав. Филтерната хартија се сече на поголем број парчиња и се става во чаша од 250 cm^3 , се додава 20 cm^3 ($6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) HCl и се загрева до вриење. Потоа се додава 5 cm^3 ($7,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) HNO_3 и се продолжува со загревањето скоро до суво. Потоа се додава 10 cm^3 ($6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) HCl , се загрева до вриење и добиениот раствор се филтрира во одмерна тиквичка од 50 cm^3 . Филтерот се промива со редестилирана вода и одмерната тиквичка се дополнува до ознаката. Од овој раствор

оловото може да се определува со помош на ЕТААС.

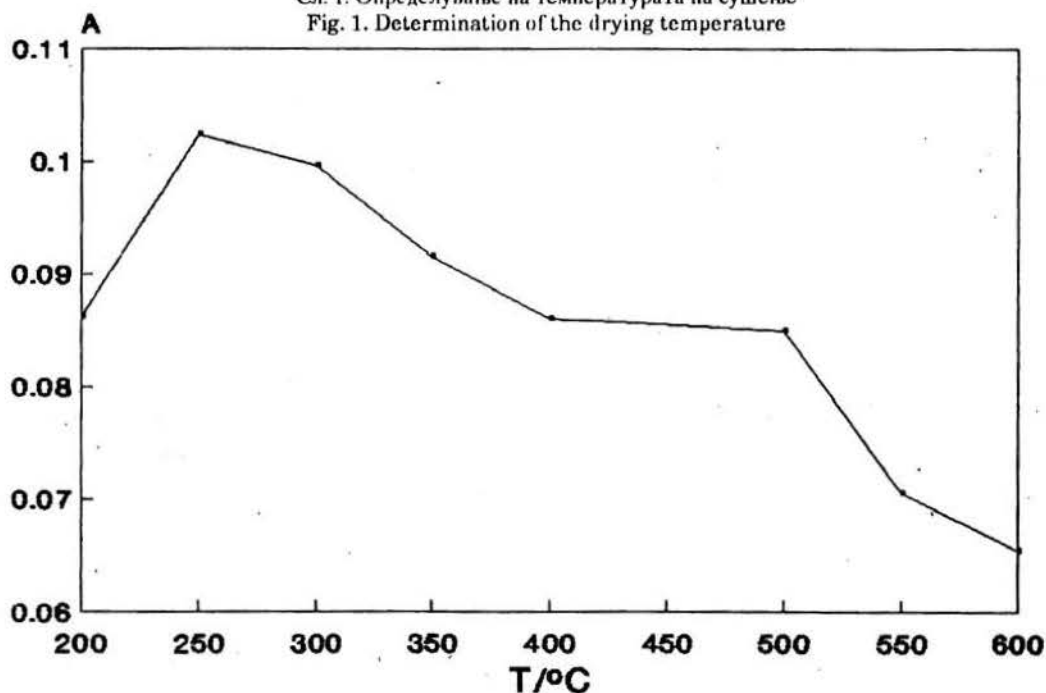
Определување со ЕТААС

Определувањето на оловото се вршеше со помош на атомски апсорпционен спектрофотометар од фирмата Perkin-Elmer, Модел 303. При тоа е користена графитна печка од истиот производител, Model HGA-74. Како извор на светлина користена е лампа со шуплива катода за олово со јачина на струјата од 10 mA. Внесувањето на пробата во графитната печка е вршено со помош на Eppendorff пипети од 10, 20 и 100 mm³.

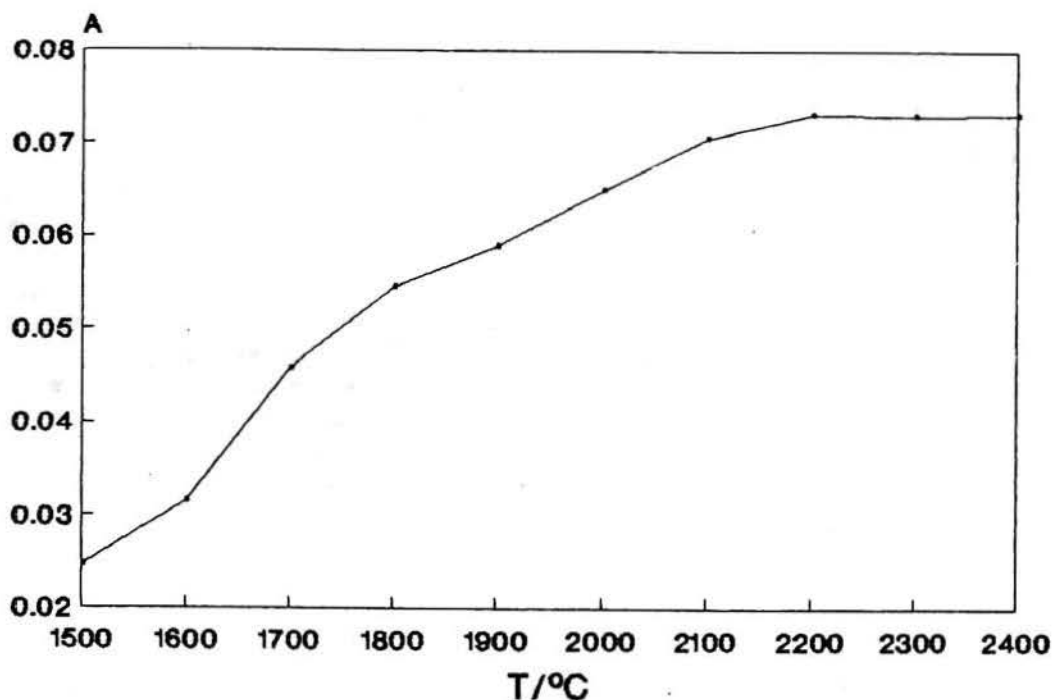
Во Табела 1 се дадени оптималните услови за определување на олово со ЕТААС. При тоа, за определувањето на оловото од водени раствори земени од поранешните испитувања (Stafilov et al. 1990), додека условите за определувањето на оловото од алкохолни раствори експериментално се определени со користење на претходно подготвен алкохолен раствор од тетраетилолово (Dil Coup CB, тип E) со концентрација од 0,5 $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Со промена на температурата на времето, се определени оптималните вредности при сушење (Сл. 1), жарење (Сл. 2) и атомизација (Сл. 3), на тој начин што од добиените резултати се земаат оние вредности на температура и време за кои се добива највисока вредност на апсорбанцата на олово.



Сл. 1. Определување на температурата на сушење
Fig. 1. Determination of the drying temperature



Сл. 2. Определување на температурата на жарење
Fig. 2. Determination of the char temperature



Сл. 3. Определување на температурата на атомизација
Fig. 3. Determination of the atomizing temperature

Табела 1. Оптимални инструментални услови за определување на олово од водени и алкохолни
раствори со електротермичка атомска апсорпциона спектрометрија
Table 1. Optimal instrumental conditions for lead determination by electrothermal atomic
absorption spectrometry

Параметар	Водени раствори	Алкохолни раствори
Бранова должина, nm	283,3	
Процеп, nm	0,7	
Струја на ламбата, mA	10	
Калибрационен мод	Апсорбанца, висина на пик	
СУШЕЊЕ		
Температура, °C	120	60
Време, s	30	10
ЖАРЕЊЕ		
Температура, °C	550	250
Време, s	20	20
АТОМИЗАЦИЈА		
Температура, °C	2100	2200
Време, s	5	5
ЧИСТЕЊЕ		
Температура, °C	2700	2700
Време, s	3	3
Гас за чистење	Аргон	

Конструирање на калибрационен дијаграм

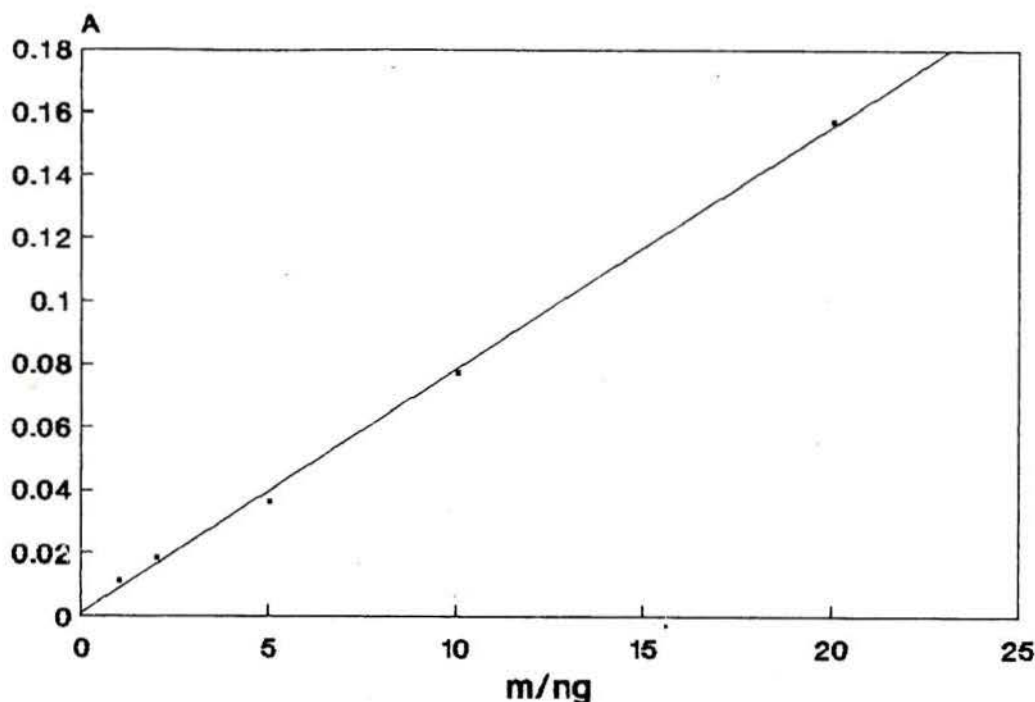
Со помош на калибрациониот дијаграм овозможено е определување на масите на олово во внесениот волумен од проба во графитната печка, а соодветно на тоа се врши и пресметување на концентрацијата на оловото во воздухот.

Калибрациониот дијаграм (Сл. 4) се добива на тој начин што на апцисата се нанесуваат вредностите на внесените маси од олово во графитната печка (1, 2, 5, 10 и 20 ng), а на ординатата добиените соодветни апсорбанци. Преку соодветна

статистичка обработка на резултатите (регресиона анализа) добиена е функцијата на зависност на апсорбанцата од масата која може да се изрази и преку масата од олово:

$$m_{pb} / \text{ng} = 130,244 \cdot A - 0,2615$$

каде m_{pb} претставува внесената маса од олово во ng, додека A претставува соодветната добиена вредност на апсорбанцата.



Сл. 4. Калибрационен дијаграм за определување на олово со ETAAS
Fig. 4. Calibration diagram for determination of lead by ETAAS

Со статистичка обработка на резултатите утврдено е дека долната граница на детекција со оваа метода изнесува 0,03 ng (тројна вредност од

стандардната девијација на слепата проба), додека релативната стандардна девијација се движи од 3,8-8,5%.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Оловото е присутно во воздухот на урбаните средини во форма на тетраалкилолово (кое во воздухот е во гасна состојба) и во форма на различни неоргански соединенија. Постои различен пристап кон определувањето на оловото во воздухот. Најчесто се предложува определувањето на оловото да се врши од правта која се задржува на филтерот по аспирирањето низ него на определен волумен од воздух. Меѓутоа, на ваков начин постои можност да се определува олово само од неорганските соединенија, од една страна, а поради многу малата големина на честичките на некои од оловните соединенија не е можно да се определува целосно оловото од неорганските соединенија, од друга страна. За да се надмине овој проблем предложувани се посебни постапки за земање на проби од кои поединечно ќе се определува оловото од неорганските, односно органските соединенија. За таа цел, земањето на проби за определување на неорганското олово се врши и со апсорпција на воздухот низ различни раствори, како на пример: H_2SO_4 (Demidovicz et al., 1965), раствор од ICl и H_2O_2 (Moss i Browett, 1966; Hancock и Slater, 1975), HNO_3 и H_2O_2 (Mitchel i Midgett, 1979). Во нашите испитувања беа применети сите овие начини на апсорпција, како и раствор од 4% HNO_3 . Испитувањата покажаа дека најефикасна апсорпција на оловото од неорганските соединенија во воздухот се врши кога се применува растворот од 4% HNO_3 . Имено, при испитувањето на концентрацијата на оловото во различните апсорпциони раствори земени од иста пумпа, паралелно во исто време, од исто мерно место, највисока вредност на определената концентрација беше определена во овој раствор.

Бидејќи многу често се предложува определувањето на застапеноста на оловото во воздухот да се врши од правта во воздухот која се задржува на филтер, како што е и предвидено со законската регулатива во Република Македонија („Сл. весник на СРМ“ бр. 20, 29.4.1974), освен испитувањата на присуството на оловото со апсорпционен раствор од 4% HNO_3 , беа извршени и паралелни испитувања на присуството на оловото во правта од воздухот.

Од друга страна, алкилоловните соединенија кои се во гасна состојба, не се задржуваат ниту во растворот од HNO_3 , ниту на филтерите и застапеноста на оловото во воздухот во овие соединенија не се регистрира. Дури и при определувањето на ТЕО во работни средини може да се случи, ако не се примени соодветна метода, да не се регистрира точната концентрација на оловото. Поради тоа, повеќе автори се одлучиле да користат различни атсорпциони средства за да може што поточно да се определи вистинската концентрација на оловото во форма на ТАО во воздухот.

Имајќи ја предвид големата атсорпциона способност на активниот јаглен (Roeyset и Thomassen, 1986), се одлучивме како атсорбенси да користиме активен јаглен, а паралелно со активниот јаглен користевме и силика гел. Како десорпционо средство на атсорбираните ТАО соединенија користен е етанолот.

Применувајќи ги наведените постапки, извршени се поголем број испитувања на застапеноста на оловото на различни места во Скопје.

Оловото и неговите соединенија се секојдневно присутни во воздухот на урбаните средини. Меѓутоа, резултати од следењето на застапеноста на оловото во Скопје не се публикувани од 1979 година. Во тој период, од страна на Петровска-Јовановиќ и сор. (1978, 1981) била следена застапеноста на оловото во Скопје на неколку прометни раскрсници, при што биле земани проби од правта од воздухот на филтер, а за определување на оловото била користена интерферометриската метода.

Резултатите од нашите определувања на застапеноста на оловото во форма на неоргански

соединенија и во форма на ТАО во воздухот на различни места во Скопје, како што се: раскрсниците бул. „Југославија“ - „XVI македонска бригада“ (Автокоманда), бул. „Гоце Делчев“ - бул. „К. Мисирков“, бул. „Партизански одреди“ - бул. „ЈНА“, бул. „Партизански одреди“, - бул. „Октомвриска револуција“, Булевар „Македонија“ - „Ф. Рузвелт“, како и на Бул. „Југославија“, неколку бензински пумпи, подземната гаража во ГТЦ, студентските домови „Стив Наумов“ и „Кузман Јосифовски-Питу“ и во населбата „Аеродром“, се дадени во Табела 2.

Табела 2. Резултати од определувањето на олово на различни места во Скопје (во $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Table 2. Results of lead determination in different places in Skopje in ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Дата	Време	Од филтер	Од раствор	Рб во алкил Рб
Раскрсница Бул. „Југославија“ - „XVI Мак. бригада“ (Автокоманда)				
6.3.1990	14-16		12,50	
8.3.1990	14-16		12,10	
9.3.1990	8-10		3,71	
9.3.1990	14-16		8,05	
10.3.1990	8-10		2,05	
27.3.1991	11-13	7,34	11,92	
27.3.1991	14-16	11,76	18,76	
17.4.1991	14-16		13,68	0,39
30.5.1991	14-16		16,77	0,49
10.6.1991	9-11		3,51	
10.6.1991	14-16		9,94	
Булевар „Југославија“				
8.3.1990	8-10		3,00	
8.3.1990	14-16		11,50	
9.3.1990	14-16		9,30	
12.3.1990	7-9		3,80	
Раскрсница Бул. „Гоце Делчев“ - „К. Мисирков“				
11.4.1991	9-11	1,13	7,65	
11.4.1991	14-16	2,17	14,11	
11.5.1991	10-12		3,17	0,15
31.5.1991	14-16		12,10	0,86
11.6.1991	10-12		3,66	
11.6.1991	14-16		8,66	
Раскрсница Бул. „Партиз. одреди“ - Бул. „ЈНА“ (Соборен храм)				
12.4.1991	10-12	0,73	7,02	
1.6.1991	9-11		8,33	0,76
12.6.1991	11-13		1,34	
Раскрсница Бул. „Партиз. одреди“ - Бул. „Ок. револуција“				
15.5.1991	10-12		6,20	0,15
15.5.1991	14-16		7,17	0,70
Раскрсница Бул. „Македонија“ - „Ф. Рузвелт“				
13.3.1990	14-16	2,35		
13.3.1990	16-18	1,71		
Бензинска пумпа „АМСЈ“				
9.6.1991	11-13		14,50	
9.6.1991	14-16		1,53	
12.6.1991	15-17		2,24	0,40
Бензинска пумпа „Автокоманда“				
25.5.1991	14-16		9,33	
Подземна гаража „Трговски центар“				
29.5.1991	12-14	6,75	13,19	
13.6.1991	14-16		8,82	
Студентски дом „Стив Наумов“ (Гази Баба)				
19.5.1991	13-15		0,51	
Студентски дом „К. Јосифовски - Питу“				
13.6.1991	20-22		3,96	
Населба „Аеродром“				
22/23.7.1991	8-8	0,59		
23/24.7.1991	8-8	0,64	1,43	
24/25.7.1991	8-8	0,48	0,75	
25/26.7.1991	8-8	0,40	1,55	

Од резултатите дадени во Табела 2 веднаш може да се види дека при сите испитувања постои разлика во вредностите на концентрацијата на оловото кога се врши определување со апсорпција во раствор и на филтер. Речиси кај сите резултати се гледа дека вредностите за концентрацијата на оловото во проби земени од филтер се пониски од оние земени со апсорпција во раствор. Ова укажува на потребата определувањето на оловото во неорганските соединенија во урбаните средини да се врши со апсорпција во раствор, затоа што некои од оловните соединенија при нивното испуштање од автомобилите се во форма на честички кои имаат многу мала големина и тие поминуваат низ порите на филтерот така што не се задржуваат на него.

Како и што се очекува, секогаш се добиваат повисоки вредности за застапеноста на оловото во воздухот на одредени места во периодот на т.н. шпицеви (од 14-16 часот), додека во преостанатиот период тие се пониски. Вредностите на концентрацијата на оловото се добиени во поголем број на испитувања, при земање на проба во траење од 2 часа. Според Законот за заштита на воздухот на Македонија („Сл. весник на СРМ“ бр. 20, 29.4.1974) максимално дозволената

концентрација на оловото во неорганските соединенија во воздухот изнесува $0,7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ при 24-часовно земање на проба од воздухот. Во овој закон не постои ограничување на застапеноста на оловото во форма на ТАО во воздухот на населените места.

Иако поголем дел од резултатите за концентрацијата на оловото во воздухот во Скопје се добиени при двочасовни земања на проби, тие се толку високи, особено на некои раскрсници, што и кога концентрацијата од овие 2 часа би се свела на 24 часа, тие ја надминуваат МДК. Дури и резултатите од определувањата на концентрацијата на оловото во воздухот во населбата Аеродром, кои се добиени при 24-часовни земања на пробите, укажуваат на надминување на МДК.

Посебно е загрижувачка концентрацијата на оловото во форма на ТАО на некои раскрсници и ги надминува вредностите на концентрацијата на оловото во ТАО во некои големи европски градови (De Jonghe и Adams, 1980, De Jonghe, 1981 и Rohbock, 1981). Ова, секако се должи на непотполното согорување на бензините во автомобилите, а пред сè на големата старост на автомобилите.

ЗАКЛУЧОЦИ

Од резултатите дадени во овој труд може да се извлечат следните заклучоци:

- Неопходно е потребно да се има предвид дека постојната вообичаена метода за земање на проби од воздух за определување на оловото не овозможува прецизно определување на точната застапеност на оловото во воздухот. Резултатите од испитувањата покажаа дека подобра апсорпција на оловото застапено во воздухот во неоргански соединенија се постигнува кога таа се врши во раствор од HNO_3 , отколку на филтер.

- Најверојатно, до сега ова се првите резултати за застапеноста на оловото во Скопје, во форма на алкил олово. Резултатите од поодделните определувања покажуваат дека оваа застапеност е релативно висока.

- Од резултатите презентирани во Табела 2 може да се види дека концентрациите на олово во воздухот, скоро на сите мерни места во Скопје се над дозволените МДК. Дури и ако се има предвид дека поголемиот број од определувањата се однесува на проби кои се земани во период од 2 часа и дека определувањата се вршени на прометни раскрсници, сепак сведени и на 24 часа (оловото само од овие 2 часа) ја надминуваат МДК ($0,7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). На овој заклучок укажуваат и податоците од определувањата во населбата „Аеродром“ каде што се вршени определувања на оловото во проби земани 24 часа (од $0,75$ - $1,55 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

- Во воздухот на урбаните подрачја концентрацијата на оловото кое се појавува од согорувањето на оловните бензини е функција од концентрацијата на оловото во бензинот, од густината на патниот промет и оддалеченоста на патните сообраќајници. Исто така, на ова влијание имаат и метеоролошките услови, фреквенцијата на сообраќајот, состојбата на патиштата, исправноста на возилата и друго.

- Резултатите од испитувањата укажуваат на неопходноста од преземање на мерки за намалување на концентрацијата на олово во Скопје. Како најефикасна мерка се смета преоѓањето на што поголемо користење на безоловен бензин или преоѓање на производство и употреба на бензин со помало количество на тетраетилолово. Исто така, неопходно е потребно и подобро регулирање на сообраќајот во Скопје, а во краен случај и намалување на фреквенцијата на возила на поодделни критични места. Ова дотолку повеќе што издувните гасови од автомобилите содржат и други штетни компоненти (SO_2 , чад, CO и др.).

- Најпосле, треба да се напомене и тоа дека овие резултати, а и законската регулатива укажуваат дека е неопходно континуирано следење на застапеноста на оловото во воздухот во Скопје, што досега не е вршено, и преземање на соодветни мерки.

- De Jonghe, W.R.A., Adams, A. (1980). Organic lead concentrations in environmental air in Antwerpen, Belgium. *Atmos. Environ.* 14: 1177-80.
- De Jonghe, W.R.A., Chakraborti, D., Adams, F.C. (1981). Identification and determination of individual tetraalkyllead species in air. *Environ. Sci. Technol.*, 15 (10): 1217-22.
- Demidovicz, A., Hutny, A., Jamrog, D., Pisklak, Z. (1965). Determination of tetraethyl Pb in air. *Pol.* 49, 789 (G 01n) Aug. 31, 1965, Appl. May 6, 1964.
- Epstein S.S., Mantel, N. (1968). Carcinogenicity of tetraethyllead. *Experientia*, 24(6): 580-1.
- Gething, J. (1989). Olovo u okolišu i njegovo djelovanje na zdravlje, *JUGOMA*, 1/8 (176): 1-31.
- Hancock, S., Slater, A. (1975). Specific method for determination of trace concentration of tetramethyl- and tetraethyllead vapors in air. *Analyst*, 100: 422-9.
- Knežević, A. (1989). Dozvoljen sadržaj olova u motornim benzina. *Zašt. atm.*, 17:27.
- Messman, J. D., Ralns, T.C. (1981). Determination of tetraalkyllead compounds in gasoline by liquid chromatography-atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 53: 1632-1636.
- Mitchell, W.J., Midgett, M. R., Rodney, M. (1979). Measuring inorganic and alkyllead emissions from stationary sources. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 29: 959-62.
- Moss, R., Browett, E. V. (1966). Determination of tetraalkyl Pb vapor and inorganic Pb dust in air. *Analyst*, 91: 428-38.
- Nielsen, T., Egsgaard, H., Larsen, E. (1981). Determination of tetramethyllead and tetraethyllead in the atmosphere by enrichment method and gas chromatographic-mass spectrometric isotope dilution analysis. *Anal. Chim. Acta*, 124: 1-13.
- Petrovska S., Todorovski, T., Kalpakdzian, M. (1978). Interferometrische kinetische untersuchungen von blei in der luft das von den auslastohnen der automobile. *God. zbornik na Hemiski fakultet*, 28: 63-75.
- Петровска-Јовановиќ, С., Тодоровски, Т., Калпакијан, М., Великов, Д. (1981). Следење на аерозагадувањето на некои делови во Скопје од издуните гасови на автомобилите. *Год. зборник на Хемиски факултет*, 31: 29-36.
- Prpić-Majić, D. (1986). Motorni benzin s olovom i apsorpcija olova u ustanovnika urbanog područja. *Goriva i maziva*, 25: 13-20.
- Roeyset, O., Tomassen, Y. (1986). Activated carbon as adsorbent for alkyllead in air. *Anal. Chim. Acta*, 188: 247-55.
- Rohbock, E. (1981). The effect of airborne heavy metals on a automobile passengers in Germany. *Environ. Int.* 5: 133-9.
- Stašilov, T., Jordanovska, V., Aleksovska, S. (1990). Matrix interference in lead determination in As-Sb-Tl ores by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Глас. хем. технол. Македонија*, 8: 93-98.

DETERMINATION OF LEAD IN AIR BY ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Trajče Stašilov¹, Zoran Kovačevski¹ and Magdalena Trajkovska²

¹Institut za hemija, PMF, Univerzitet "Kiril and Metodij", POB 162, 91000 Skopje, Macedonia

²Rudarski institut, 91000 Skopje, Macedonia

Summary

In order to determine the lead content in various inorganic and organic compounds in the air, different procedures for air-sampling are presented. The most convenient method for lead determination in inorganic compounds is based on absorption of the air sample in HNO₃ solution; on the other hand, alkyl lead was determined after adsorption of the air sample on active carbon or silica gel. After the sample preparation, an electrothermal atomic absorption spectrometry was applied. The limit of detection of this method is 0.03 ng lead and the relative standard deviation is in the 3.8 - 8.5% range.

Using this procedures, the determination of lead in the air, in the different places in Skopje, was accomplished. It was found that the concentration of lead in Skopje is high, especially on some cross-roads. The concentration varies from 0.51 to around 15 µg.m⁻³ for two hour periods and from 0.75 to 1.55 µg.m⁻³ for 24 hour periods. Also, the concentration of lead in alkyl lead compounds is high and varies from 0.15 to 0.86 µg.m⁻³ for two hour periods.

All results show that it is necessary to take urgent measures for reducing the concentration of lead in the air in Skopje.