

PASIVNÍ DOZIMETRIE

RADOMÍR MOLÍN a RUDOLF PŘIBIL

Ústav životního prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Benátská 2, 128 01 Praha 2, e-mail: molinv@hotmail.com

Došlo dne 17.II.1998

Obsah

1. Úvod
2. Rozdělení pasivních dozimetrů
 - 2.1. Rozdělení dle přenosu hmoty
 - 2.1.1. Difuzní dozimetrie
 - 2.1.2. Permeační dozimetrie
 - 2.2. Rozdělení dle způsobu zachytu
 - 2.2.1. Reakční dozimetrie
 - 2.2.1.1. Reakční dozimetrie: přímý odečet
 - 2.2.1.2. Reakční dozimetrie: nepřímý odečet
 - 2.2.2. Sorpční dozimetrie
 - 2.2.2.1. Desorpce extrakcí
 - 2.2.2.2. Termální desorpce
3. Závěr

1. Úvod

Pasivní dozimetrie není v České republice příliš rozšířená metoda. Existuje pouze několik pracovišť, která se touto problematikou zabývají^{1,6,7,12,16,20}. Pasivní dozimetrie se přitom dají s úspěchem použít v situacích, kdy měření konvenčními systémy je značně problematické.

V současné době se při stanovení plynných škodlivin v atmosféře používají dva principiálně odlišné přístupy. Liší se v podstatě způsobem, jakým přivádíme stanovovanou škodlivinu do detekčního zařízení. Metody, které označujeme jako aktivní, používají k odběru vzorku vzduchu čerpadlo, metody pasivní k odběru vzorku využívají pouze efektu molekulární difuze stanovované látky.

Pasivní odběry, v zahraniční literatuře označované také jako difuzní metody, se provádějí pomocí jednoduchých zařízení, pro která se vžil název pasivní dozimetrie. Pasivní dozimetr se dá definovat jako zařízení, které je schopno odebírat vzorky plynů a par polutantů z atmosféry, přičemž odběr vzorku je kontrolován fyzikálními procesy jako jsou difuze stagnantní vzduchovou vrstvou nebo permeace membránou, ale v žádném případě nevyužívá aktivního pohybu vzduchu uvnitř dozimetru²². Sledovaná látka difunduje k povrchu sorbujícího materiálu na základě gradientu koncentrace. Na povrchu sorbentu je zachycena na základě chemické reakce či fyzikální adsorpce. Po přiměřené době zachytu je látka desorbována a následně stanovována¹³. Stanovení je možno provádět dostatečně citlivými analytickými metodami, tedy např. spektrofotometricky, pomocí chromatografie kapalinové, plynové nebo tenkovrstevné, pomocí IR-spektroskopie, hmotové spektroskopie nebo elektrochemicky. Existuje taktéž skupina dozimetrů s tzv. přímým odečtem koncentrace. Jedná se o zařízení, ve kterých dojde při reakci polutantu s absorpčním činidlem ke vzniku barevného produktu. Na dozimetru je umístěna barevná stupnice, ze které se pak podle odstínu zabarvení a délky expozice zařízení dá velmi jednoduše určit koncentrace škodliviny v ovzduší. Podle statistiky NIOSH (National Institute for Occupation Safety and Health) z roku 1994 se pasivní dozimetrie využívá v 8,5 % případech analýz ovzduší.

Pasivní dozimetr si můžeme představit jako trubici na jednom konci uzavřenou. Na dně této trubice je umístěn sorbent. Vnitřní prostor trubice od ústí až po dno vymezuje tzv. difuzní vzdálenost - tedy prostor, kde pohyb molekul sledované látky lze exaktně matematicky popsat. Tento prostor může být od okolní atmosféry částečně oddělen buď propustnou membránou nebo přepážkou s otvory umístěnou na ústí trubice. Cílem těchto opatření je eliminovat nebo omezit vliv turbulence vnější atmosféry na difuzní děj probíhající uvnitř trubice.

Důležitou podmínkou u pasivní dozimetrie je, že zachyt škodliviny v sorbentu probíhá rychle a kvantitativně. To zaručuje, že koncentrace škodliviny na dně trubice (tedy na povrchu sorbentu) je rovna nule, kdežto koncentrace škodliviny na úrovni ústí trubice odpovídá koncentraci látky

v atmosféře. Existuje zde tedy lineární koncentrační gradient, který se po určité době difuzního děje ustálí.

Zařízení pro pasivní měření využívají pouze sil molekulární difuze. Mohou být proto konstruována lehká a malých rozměrů, jsou velmi levná, nejsou vázána na zdroj energie a jsou nehlukná, s jednoduchou manipulací při měření, snadnou přípravou a chemickou analýzou relativně nenáročnou na vybavení laboratoře. Měření je ale citlivé na rušivý vliv fyzikálních faktorů vnějšího prostředí, kupř. vlhkosti, teploty vzduchu, rychlosti proudění okolní atmosféry, atd. Pasivní dozimetry se často uplatňují při sledování expozice jednotlivců. Jejich nízká cena, nezávislost na příkonu elektrické energie, malé rozměry, nehlukný provoz a snadná obsluha je přímo předurčují pro použití ve speciálních situacích, zejména v měřicích sítích s detailním prostorovým rozlišením event. při personálním monitoringu v průmyslových provozech^{2,3,4}.

2. Rozdělení pasivních dozimetrů

Existuje několik hledisek, podle kterých se pasivní dozimetry mohou třídit, přičemž každé toto hledisko charakterizuje jistým způsobem vlastnosti měřícího zařízení.

2.1. Rozdělení dle přenosu hmoty

Jednou z možností je rozdělení pasivních dozimetrů podle fyzikálních jevů uplatňujících se při přenosu hmoty. Podle tohoto hlediska se dozimetry dělí na dva typy, pro něž se vžil označení difuzní a permeační.

2.1.1. Difuzní dozimetry

Pod pojmem difuzní dozimetr se rozumí případ, kdy vnitřní difuzní prostor není od vnější atmosféry oddělen membránou, ale kdy dojde i přesto k vytvoření stagnantní vzduchové vrstvy, ve které se polutant pohybuje pouze difuzí. Od ústí dozimetru difunduje látka až k povrchu sorbujícího materiálu, kde dochází k zachytu^{10+14,26}.

Rovnováha jednosměrné difuze plynu G_1 v plynu G_2 při konstantní teplotě je dána Fickovým 1. zákonem difuze:

$$J = -D_{12} \frac{dx}{dz} \quad (1)$$

kde J - difuzní tok látky [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], D - difuzní koeficient plynu G_1 v plynu G_2 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], x - koncentrace polutantu [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$], z - délka ve směru difuze [cm].

Bližší-li se koncentrace polutantu na jednom konci trubice nule (t.j. reakce na povrchu sorbujícího materiálu probíhá velmi rychle) a opačný konec je volně otevřen do okolního vzduchu, pak platí:

když $z = -L$, pak $x = 0$ a když $z = 0$, pak $x = c$, kde L je délka trubice (t.j. difuzní vzdálenost) a c je koncentrace polutantu v atmosféře.

Ze vztahu (7) platí:

$$J = D \cdot c/L \quad (2)$$

Pokud označíme průřez trubice A [cm^2], dá se celkové množství polutantu Q [μg] zachycené dozimetrem za dobu t [s] vyjádřit jako:

$$Q = J \cdot A \cdot t = D \cdot c \cdot t \cdot A/L \quad (3)$$

tzn.

$$c = Q \cdot L / D \cdot A \cdot t \quad (4)$$

Ve vztahu (4) jsou faktory L a A dány geometrií dozimetru, D závisí na substanci, která difunduje a veličiny Q a t je nutno měřit.

Na přesnost měření tímto druhem dozimetru mají velký vliv turbulence ovzduší v okolí ústí dozimetru^{14,15,23}.

2.1.2. Permeační dozimetry

Pod pojmem permeační dozimetr se rozumí případ, kdy vnitřní difuzní prostor je od vnější atmosféry oddělen pro plyny prostupnou membránou.

V případě permeačního typu dozimetru je tok složky přes membránu popsán pomocí Fickova 1. zákona difuze jako:

$$F = D \cdot A \cdot (P_2 - P_1) / S \quad (5)$$

kde F - permeační tok složky membránou [$\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$], D - difuzní koeficient složky při dané teplotě [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], A - plocha membrány [m^2], S - tloušťka membrány [m], P_1 a P_2 - parciální tlaky složky na dvou stranách membrán [Pa].

Pokud je vnější strana membrány ponořena do ovzduší, parciální tlak polutantu na této straně membrány se rovná koncentraci složky v atmosféře. Množství složky difundující membránou a zachycené je popsáno empirickým vztahem jako:

$$Q = c \cdot A \cdot t \cdot K \quad (6)$$

kde Q - množství zachycené složky (polutantu) [μg], c - koncentrace složky (polutantu) v atmosféře [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$], t - čas měření [s], K - konstanta nazývaná „totální rezistance“ [$\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$].

Totální rezistance je konstanta, která se stanovuje experimentálně v toku plynu obsahujícím známé množství polutantu¹⁷.

Pro různé typy pasivních dozimetrů s různě dlouhými difuzními vzdálenostmi se v anglosaské literatuře vžila označení „tube“ a „badge“. Všeobecně lze říci, že označení „tube“ je používáno pro dozimetr s dlouhou difuzní délkou a malou sorpční plochou, zatímco označení „badge“ se používá pro dozimetr s velmi krátkou difuzní délkou a velkou sorpční plochou²³.

2.2. Rozdělení dle způsobu zachytu

Další možností dělení pasivních dozimetrů je podle způsobu zachytu polutantu v dozimetru. Podle tohoto pohledu se pasivní dozimetry dělí na dozimetry reakční, ve kterých dojde při zachytu polutantu v sorbentu k chemické reakci a na dozimetry sorpční, kde dochází k fyzikální adsorpci polutantu na sorbentu. Reakční dozimetry se dělí podle způsobu vyhodnocení koncentrace polutantu na dozimetry s odečtem přímým a nepřímým. Sorpční dozimetry jsou vždy s nepřímým odečtem, a dělí se podle způsobu desorpce polutantu na dozimetry, které k desorpci využívají extrakci rozpouštědlem a na dozimetry s desorpcí termální^{3,23}.

2.2.1. Reakční dozimetry

2.2.1.1. Reakční dozimetry: přímý odečet

Přímočtecí dozimetry jsou založeny na chemické reakci polutantu s reakčním systémem, při které dochází k barevné změně sorbentu. Koncentrace polutantu v ovzduší je pak vyjádřena délkou linie barevné změny nebo změnou odstínu sorbentu. U „tube“ dozimetrů (obr. 1 a) je na trubici umístěna kalibrační škála, ze které se dá přímo odečíst koncentrace. U „badge“ dozimetrů (obr. 1b) je rozhodující změna barevného odstínu.

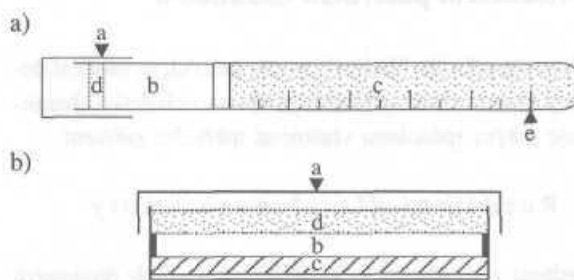
Nejznámější používané reakční dozimetry s přímým odečtem jsou:

- tubicové dozimetry firmy MS A pro měření NH_3 , H_2S , NO_2 , SO_2 , CO a CO_2 ,

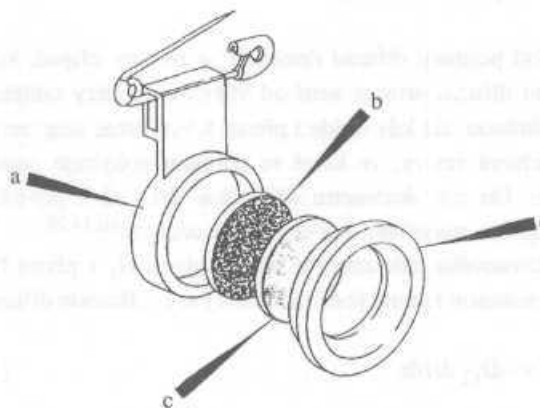
- přímočtecí difuzní tubicové dozimetry od firmy Dräger používané pro měření NH_3 , H_2S , NO_2 , SO_2 , CO , CO_2 , HCl a HCN .

Firma Dräger taktéž vyrábí difuzní trubice použitelné pro měření organických par včetně acetonu, kys. octové, butadienu, ethylacetátu a olefinů:

- dozimetr firmy GMD Systems Inc. pro stanovení fosgenu,
- dozimetr Porton Down vyvinutý UK Health and Safety Executive (HSE, 1985) použitý pro měření výparů Hg (obr. 2). Tento dozimetr se dá využít i pro nepřímý odečet (desorpce Hg kyselinou a následné stanovení AAS na 253,7 nm),
- Chemair Badge od firmy Gilian Instrument Corp., který se užívá pro měření některých anorganických a organických plynů a par⁵,
- dozimetry Sensidyne/Gastec od firmy Gilian Instrument Corp. Používají se pro měření mnoha anorganických i organických plynů a par⁵.



Obr. 1. Reakční dozimetry s přímým odečtem: a) varianta „tube“ - měřena je délka zbarvení, b) varianta „badge“ - srovnává se změna zbarvení, a - snímatelné víčko, b - difuzní vzdálenost, c - specifické činidlo, d - membrána (možná), e - kalibrační rozsah



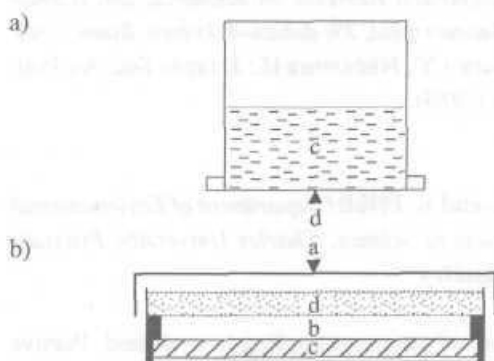
Obr. 2. Rozložený pasivní dozimetr Porton Down: a - tělo dozimetru, b - papír impregnovaný reakčním činidlem, c - polypropylenová membrána, d - přítlačný kroužek

2.2.1.2. Reakční dozimetry: nepřímý odečet

Dozimetry reakční s nepřímým odečtem využívají ke stanovení koncentrace polutantu instrumentálních měření (např. změn váhy, barevných změn nebo změn ve vodivosti). V případě „badge“ dozimetru (obr. 3b) se jako sorbent většinou používá filtr impregnovaný vhodným činidlem, přestože existují i modifikace plněné kapalinou. V případě „tube“ dozimetru (obr. 3a) se vyvinuly dva hlavní konstrukční trendy. Jedná se jednak o přístup Palmese a Gunnisona, kdy pro zachycení polutantu se využívá terče impregnovaného činidlem (dozimetr většinou nemá na vstupu umístěnu membránu)¹⁴, a jednak přístup navržený Reisznerem a Western, kdy byla použita skleněná trubice naplněná absorpčním roztokem, jejíž ústí bylo překryto silikonovou membránou¹⁷.

Nejnámější používané reakční dozimetry s nepřímým odečtem koncentrace jsou:

- Palmesovy difuzní trubice využívané hlavně pro měření NO_2 , SO_2 a vodní páry¹⁴⁻¹⁵,
- permeační dozimetry pro měření SO_2 a CO od Reisznera a Westa^{17,24},
- dozimetry od firmy REAL pro měření organických polutantů,
- dozimetry Biobadge od firmy REAL pro měření Cl_2 , HCN, SO_2 a NH_3 ,
- dozimetry Pro-Tek firmy DuPont, které se používají pro měření NH_3 , SO_2 a NO_2 , lze je použít i pro formaldehyd²¹,
- dozimetry Walden Gas - Badges od National Mine Service Company, které se využívají pro měření H_2S , SO_2 a NO_2 (cit.¹⁹),
- dozimetr Willems badge, který se používá pro měření NH_3 , NO_2 , SO_2 a O_3 (cit.²⁵).



Obr. 3. Reakční dozimetry s nepřímým odečtem: a) kapalný reagent, b) varianta „badge“, a - snímatelné víčko, b - difuzní vzdálenost, c - reakční činidlo, d - permeační membrána (u varianty „badge“ také možná)

2.2.2. Sorpční dozimetry

Dozimetry (obr. 4) jsou založené na reverzibilním sorpčním principu. Ve valné většině se jedná o dozimetry pro měření organických látek, nicméně některé z nich se dají použít i pro látky anorganické. Některé z nich byly paradoxně vyvíjeny pro látky anorganické, ale bohužel se ne vždy osvědčily. Desorpce polutantu se provádí ponejvíce extrakcí rozpouštědlem, ale použití principu termální desorpce je podstatně výhodnější pro její snadné spojení s plynovou chromatografií. Jako sorbent se ve většině popsaných případů používá aktivní uhlí.

2.2.2.1. Desorpce extrakcí

V praxi se nejčastěji používají dozimetry, u kterých se k vymytí sorbentu (aktivního uhlí) používá CS_2 . Následná analýza se provádí pomocí plynové chromatografie¹⁶.

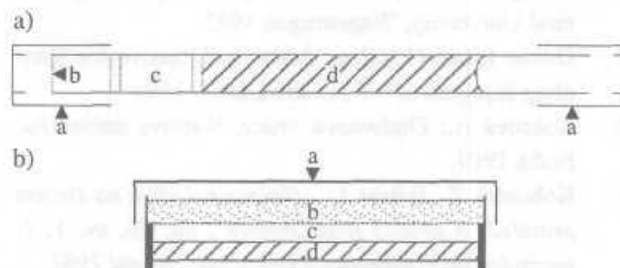
Nejnámější používané dozimetry s desorpčí vymytím jsou:

- dozimetr Organic Vapor Monitor od firmy 3M (cit.¹¹),
- G-AA difuzní dozimetr pro měření organických látek od firmy DuPont^{8,9},
- VaporGard dozimetr pro měření organických výparů od firmy MSA,
- Orsa 5 od firmy Dräger.

2.2.2.2. Termální desorpce

Dozimetry využívající k uvolnění polutantu při analýze termální desorpci mohou být jak difuzní, tak i permeační. Jelikož ale jemnější sorbent (umožňující efektivní termální desorpci) požaduje větší ochranu před efekty vlhkosti, je žádoucí předřadit sorbentu silikonovou membránu.

Nejnámější používané dozimetry s termální desorpcí jsou:



Obr. 4. Sorpční dozimetry: a) varianta „tube“, b) varianta „badge“, a - snímatelné víčko, b - membrána (možná), c - difuzní vzdálenost, d - sorbent

- dozimetr od firmy REAL pro měření vinylchloridu¹⁰,
- dozimetr Monsanto - byl vyvíjen pro měření akrylonitrilu, ale dá se s úspěchem použít i pro jiné organické polutanty²⁶,
- MDHS serie dozimetrů vyráběná firmou Perkin Elmer. Používá se pro měření styrenu, benzenu a akrylonitrilu. Jeho podstatnou výhodou je možnost automatické termální desorpce¹⁸.

3. Závěr

Tento článek se snaží shrnout a popsat základní typy pasivních dozimetrů. Pasivní dozimetry se dají s úspěchem použít v situacích, kdy měření konvenčními systémy je značně problematické. V porovnání s konvenčními systémy mají několik výhod: jedná se o zařízení malá a lehká, která lze upevnit na oděv s minimálními překážkami během pracovního procesu. Zacházení s nimi je jednoduché, jsou to zařízení nehluká, nepotřebují zdroj elektrického proudu. V neposlední řadě jsou to zařízení levná. Pasivní dozimetry se mohou dělit buď podle fyzikálních jevů uplatňujících se při přenosu hmoty nebo podle způsobu zachytu polutantu v dozimetru.

LITERATURA

1. Adema E. H., Mejstřík V., Binek B.: *Water Air Soil Pollut.* 69, 321 (1993).
2. Bamberger R. L., Esposito G. G., Jacobs B. W., Podolak G. E., Mazur J. F.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 39, 701 (1978).
3. Berlin A., Brown R. H., Saunders K. J.: *Diffusive Sampling - An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*. Royal Society of Chemistry, London 1987.
4. Breugelmans O., van Teeseling V.: *Report*. Agricultural University, Wageningen 1992.
5. Gilian: firemní katalog "Active and Passive Air Sampling Equipment". W. Caldwell, NJ, 1994.
6. Kobrová A.: *Diplomová práce*. Karlova univerzita, Praha 1995.
7. Kohoutek Z., Balcar J.: „Hodnocení vlivů na životní prostředí a proces jeho obnovy“, str. 38, sv. 1, 7. mezinárodní konference 23.-26. září. Praha 1991.
8. Kring E. V., Henry T. J., Damrell D. J., Bythewood T. K.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 44, 929 (1983).
9. Lautenberg W. J., Kring E. V., Morello J. A.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 41, *Til* (1980).
10. Levin J. O., Andersson K., Lindahl R., Nilsson C. A.: *Anal. Chem.* 57, 1032 (1985).
11. Mazur J. F., Bamberger R. L., Podolak G. E., Esposito G. G.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 39, 749 (1978).
12. Michal J., Peták P.: *Rudy* 39, 82 (1991).
13. Mulik J. D., Lewis R. G., McClenny W. A.: *Anal. Chem.* 67, 187(1989).
14. Palmes E. D., Gunnison A. F.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 34, 78 (1971).
15. Palmes E. D.: *Environ. Int.* 5, 97 (1981).
16. Popler A., Waldman M., Skutilová P.: *Prac. Lekar.* 36, 369 (1984)
17. Reiszner K. D., West P. W.: *Enviro. Sci. Tech.* 7, 526 (1973).
18. Rose V. E., Perkins J. L.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 43, 605 (1982).
19. Rose-Pehrsson S. L., Wyatt J. R., Brenner K. P., Carver P. T., Brown S. W., Thurow A. R., Travis J. C.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 55, 149 (1994).
20. Ságner P., Kádner T., Zapletal Z.: *Ochrana ovzduší* 5,120(1987).
21. Silverstein L. G.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 38, 412 (1977).
22. Smolková E., Feltl L.: *Analýza látek v plynném stavu*. SNTL, Praha 1991.
23. Thain W.: *Monitoring Toxic Gases in the Atmosphere for Hygiene and Pollution Control*. Pergamon, Oxford 1980.
24. West P. W., Reiszner K. D.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 39, 645 (1978).
25. Willems J. J. H., Hofschreuder P.: *Proc. of Field Intercomparison Exercise on Ammonia and Ammonium Measurement, 29. duben-4. květen, Rome 1990*.
26. Yanagisawa Y., Nishimura H.: *J. Japan Soc. Air Poll.* 15, 316 (1980).

R. Molín and R. Přibíl (*Department of Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague*):
Passive Dosimetry

The theory of passive sampling is evaluated. Passive samplers can be divided into two different main groups. Some of the best known samplers are described together with the field of their use in air sampling.