

## ارزشیابی میزان مواجهه تنفسی کارگران در معرض هیدروژن فلوراید به دو روش یون سلکتیو و اسپکتروفوتومتری در صنعت UCF اصفهان

دکتر سیامک پورعبدیان<sup>۱</sup>، لیلا تاجیک<sup>۲</sup>، مهندس ریسمانچیان<sup>۳</sup>، دکتر عبد الرحمن بهرامی<sup>۴</sup>،  
مهندس صولت ثنا<sup>۵</sup>، دکتر فرهاد گلفام<sup>۶</sup>، مهدی جمشیدی راستانی<sup>۷</sup>، مهندس اکبر حسن زاده<sup>۸</sup>

آدرس مکاتبه:

تاریخ دریافت: ۸۷/۶/۳ تاریخ پذیرش: ۸۷/۴/۱

### خلاصه

**مقدمه:** هیدروژن فلوراید کاربردهای زیادی در صنایع شیشه، ساختن لامپ‌های فلورسان، سرامیک سازی، جدا کردن ایزوتوپهای اورانیوم دارد و می‌تواند عوارضی از قبیل تحریک غشاها مخاطی چشم‌ها، بینی و گلو، ادم ریوی، اختناق بینی و برونشیت ایجاد کند. بدین منظور تعیین مقدار این گاز در هوای تنفسی کارگران، مقایسه با میزان استاندارد و همچنین معرفی روشی آسان و مقرن به صرفه برای تعیین غلظت آن از اهداف این پژوهش بود.

**مواد و روش کار:** در این مطالعه ۲۲ نمونه هوا توسط روش 7902 NIOSH از منطقه تنفسی کارگران گرفته شد و با مقدار مجاز مواجهه مقایسه شد. همچنین تمام نمونه‌های جمع آوری شده به طور همزمان توسط دو روش اسپکتروفوتومتری و با استفاده از معرف زیرکونیوم اریو کروم سیانین R و روش یون سلکتیو قرائت شدند و نتایج دو روش با هم مقایسه شد.

**نتایج:** میانگین غلظت فلوراید هوای تنفسی کارگران توسط روش یون سلکتیو ppm ۱/۰ و توسط روش اسپکتروفوتومتری ppm ۱/۷۶ بود، که مقایسه این میزان با مقدار مجاز مواجهه (ppm ۳)، اختلاف معنی داری را نشان داد. ( $p < 0.001$ ). همچنین مقایسه میانگین بدست آمده توسط آزمون  $t$  زوج برای دو روش اسپکتروفوتومتری و یون سلکتیو اختلاف معنی داری را نشان نداد. ( $p = 0.55$ ) همبستگی پیرسون، رابطه مستقیم قوی بین مقادیر یون سلکتیو و اسپکتروفوتومتری نشان داد. ( $r = 0.994$  و  $p < 0.001$ )

**بحث:** نتایج این پژوهش نشان داد که میانگین غلظت فلوراید هوای تنفسی کارگران از حد مجاز تعیین شده توسط NIOSH بطور معنی دار کمتر بود ( $P < 0.001$ ) و این موضوع گواه این مطلب است که اقدامات کنترلی موجود در صنعت مناسب می‌باشد. مقایسه میانگین ها ای دو روش با آزمون  $t$  زوج اختلاف معنی داری را نشان نداد ( $p = 0.55$ ) که این موضوع نشان دهنده همخوانی این دو روش با یکدیگر می‌باشد. همچنین آزمون همبستگی پیرسون رابطه مستقیم قوی را بین این دو روش نشان داد ( $r = 0.994$  و  $p < 0.001$ ) که با توجه به رابطه قوی امکان اندازه گیری فلئور با روش اسپکتروفوتومتری توسط معرف زیرکونیوم اریو کروم سیانین R و با دقت بالا وجود دارد.

**کلید واژه:** هیدروژن فلوراید، یون سلکتیو، اسپکتروفوتومتری

- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان - دانشکده بهداشت - تلفن: ۰۹۱۳۱۰۰۸۵۹۹
- دانشجوی کارشناسی ارشد - دانشکده بهداشت - گروه بهداشت حرfe ای - تلفن: ۰۹۱۲۴۳۰۵۶۰۱
- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان - دانشکده بهداشت - تلفن: ۰۹۱۳۳۱۴۷۲۳۷
- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی همدان - دانشکده بهداشت - تلفن: ۰۹۱۸۸۱۲۴۶۷۵
- مدیر عامل شرکت UCF اصفهان
- مدیر واحد طب کار شرکت UCF اصفهان
- کارشناس بهداشت حرfe ای - کارشناس پهداش حرfe ای شرکت UCF
- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان - دانشکده بهداشت - تلفن: ۰۳۱۱-۷۹۲۲۷۷۲

### سینوسی اشاره کرد[۹].

استنشاق غلظتهاز زیاد آن باعث اسپاسم و ادم ریوی، علائم معدی و رودی، زخم شدن مخاطها و سوختگی پوستی می شود[۹]. این گاز قابلیت تجمع در استخوان دارد و جذب زیاد آن باعث استئپورز میشود که از اثرات مزمون مواجهه می

باشد [۶]. فلوراید استنشاق شده تقریباً بطور کامل و با سرعت از طریق مجرای تنفسی ریه جذب خون می شود. محل اصلی جذب فلوراید در انسان معده است. جذب فلوراید رابطه مستقیم با حلالیت آن دارد[۱۰].

با توجه به اثرات زیان آور ذکر شده و خصوصیات خاص ماده مبنی بر فرار بودن و قدرت انتشار بالای آن و نظر به اینکه متداولترین روش ارزشیابی میزان مواجهه کارکنان با آلاینده های شیمیایی محیط کار اندازه گیری آن آلاینده در هواست و از سویی دیگر با توجه به اینکه کارگران صنعت فراوری اورانیوم (UCF) یکی از گروههای شغلی در معرض هیدروژن فلوراید می باشند این سؤال مطرح می شود که میزان مواجهه کارگران با گاز هیدروژن فلوراید چقدر می باشد؟ دیگر اینکه روش استاندارد معرفی شده توسط سازمان NIOSH و OSHA برای آنالیز و تعیین مقدار HF روش یون سلکتیو می باشد که به عمل هزینه بالای این دستگاه، نیاز به اپراتوری متخصص برای کار با دستگاه، عدم دسترسی آسان در همه مکانها در مقایسه با روش اسپکتروفوتومتری که روشنی دقیق، ساده، کم هزینه و در دسترس تر برای تعیین مقدار مواد می باشد امکان تعیین مقدار فلوراید با روش اسپکتروفوتومتری و دقت و صحت آن بررسی شد.

هدف از این پژوهش تعیین میانگین غلظت فلوراید هواز تنفسی کارگران مواجه با هیدروژن فلوراید و مقایسه با مقدار مجاز مواجهه و همچنین مقایسه روش اسپکتروفوتومتری در تعیین غلظت فلوراید هوا با روش استاندارد یون سلکتیو بود. لذا در این طرح میزان مواجهه کارگران با HF با دو روش اسپکتروفوتومتری و یون سلکتیو انجام شد و در نهایت دو روش با هم مقایسه شد.

### مواد و روشها

این مطالعه مقطعی و از نوع توصیفی - تحلیلی بود. در این مطالعه نمونه هوا از منطقه تنفسی کارگران در معرض تماس با گاز هیدروژن

### مقدمه

Brown برای بررسی ریسک سلامتی ناشی از مواجهه شغلی با فلوراید گازی، میزان فلوراید هوا در واحد آلکیلاسیون گازولین موتور تعیین کرد، که غلظت فلوراید هوا به طور معنی داری کمتر از حد استاندارد مواجهه بود [۱].

Seixas و همکارانش مطالعه ای بر روی ذوب کاران آلومینیوم انجام دادند بدین منظور میزان فلوراید هوا را اندازه گیری کردند که این میزان  $7\text{ mg/m}^3$  گزارش شد که این امر را ناشی از اقدامات کنترلی مناسب توسط صنعت دانستند [۲].

Ananya Sen و همکارانش به منظور طراحی و آزمایش وسیله ای کم هزینه برای تخمین میزان آب آشامیدنی از روشهای رنگ سنجی استفاده کردند که نتایج بدست آمده توسط آنها با روش یون سلکتیو همخوانی خوبی را نشان داد [۳].

Jvan A.Arancibia و همکارانش در مطالعه دیگری که توسط در تعیین فلوراید آبهای زیرزمینی انجام شد فلوراید نمونه های آب با روش اسپکتروفوتومتری مشخص شد و در نهایت با روش یون سلکتیو مقایسه شدند که آآلیز آماری هیچ تفاوت چشمگیر و مهمی را بین میانگین داده ها نشان نداد [۴].

هیدروژن فلوراید گازی است بی رنگ با بوی قوی و محرك که در دمای کمتر از  $19/5^\circ\text{C}$  یک مایع فرار با قدرت انتشار بالا و اثرات زیان آور متعدد می باشد. هیدروژن فلوراید به عنوان یک ماده تقریباً پایدار در اتمسفر شناخته شده که نیمه عمر تخمینی آن تقریباً ۱۵ روز است[۵].

این گاز کاربردهای زیادی در صنایع شیشه، ساختن لامپ های فلورسان، کودسازی، سرامیک سازی، تهیه آلومینیوم، تهیه بنزین با اکتان بالا، تولید ترکیبات آلی و غیر فلورین مثل فلوراید ها، پلاستیکها، قلمزنی بر روی شیشه، جدا کردن و برداشتن شن و ذرات سیلیس در ریخته گری های فلزات، به عنوان حشره کشها، جدا کردن ایزوتوپهای اورانیوم و لعب کاری و... دارد[۶-۸].

از جمله عوارض ناشی از مواجهه شغلی با هیدروژن فلوراید می توان به تحریک غشاها مخاطی چشم ها، بینی و گلو، سوختگی چشم و پوست، ادم ریوی، احتقان بینی و برونشیت و خونریزی و مشکلات

جدول ۱: نتایج آنالیز فلوراید هوای تنفسی  
با دو روش یون سلکتیو و اسپکتروفوتومتری

اسپکتروفوتومتری PPM	یون سلکتیو PPM
۰/۰۴۱	۰/۰۴۲
۰/۰۲۶	۰/۰۲۲
۰/۹۱۴	۰/۹۸۲
۰/۳۱۳	۰/۳۳۲
۰/۳۱۸	۰/۲۹۴
۰/۰۹۵	۰/۰۷۷
۰/۲۳۷	۰/۲۶۸
۰/۰۰۶	۰/۰۰۴
۰/۰۰۶	۰/۰۰۵
۰/۰۰۶	۰/۰۰۶
۰/۶۱۱	۰/۶۲۲
۰/۰۳۷	۰/۰۳۳
۰/۰۱	۰/۰۰۹
۰/۰۱۶	۰/۰۱۴
۰/۰۱	۰/۰۱
۰/۱	۰/۰۹۶
۰/۰۶۹	۰/۰۰۷
۰/۰۳۸	۰/۰۲۷
۰/۰۰۶	۰/۰۰۴
۰/۵۲۹	۰/۰۵
۰/۰۸۲	۰/۰۷۱
۰/۴	۰/۳

و برای مقایسه نتایج غلظتها فلوراید در هوا از آزمون  $t$  مقایسه با عدد ثابت انجام شد که نتایج این آزمون اختلاف معنی داری را با مقدار مجاز مواجه  $3 \text{ ppm}$  نشان داد ( $p < 0.001$ ) [۱۱، ۱۵].

برای مقایسه میانگین های قرائت شده توسط دو دستگاه اسپکتروفوتومتری و الکترود و یون انتخابی (ISE) از آزمون  $t$  زوج استفاده شد که این آزمون اختلاف معنی داری بین میانگین های دو گروه را نشان نداد. ( $p = 0.55$ )

نتایج آزمون همبستگی پیرسون نشان می دهد که رابطه مستقیم قوی بین مقادیر الکترود و یون انتخابی (ISE) و اسپکتروفوتومتری وجود دارد. ( $r = 0.994$  و  $p < 0.001$ )

فلوراید گرفته شد. تعداد نمونه ها با ضریب اطمینان  $95\%$  و ضریب توان آزمون  $80\%$  مشخص شد. به منظور تعیین غلظت فلوراید هوا در منطقه تنفسی کارگران مواجه با HF از روش NIOSH 7902 استفاده شد [۱۱].

در این روش، نمونه برداری از هیدروژن فلوراید با استفاده از پد سلولزی آغاز شده به ماده شیمیایی Fixative، پمپ نمونه برداری فردی EX-224 در دبی ۲ lit/min انجام شد. استخراج فلوراید توسط ۲۵ CC آب دی یونیزه و به مدت یک ساعت صورت گرفت. نمونه های استخراج شده به دو قسمت تقسیم شدند یک قسمت توسط دستگاه الکترود و یون انتخابی (ISE) مدل JENWAY R و بخش دیگر با افزودن معرف زیرکونیوم اریو سیانین در طول موج ۵۳۵ نانومتر تعیین مقدار شدند [۱۲ و ۱۳]. سپس با توجه به مدت زمان نمونه برداری غلظت واقعی محاسبه شد و در دما و فشار استاندارد تصحیح شد. با توجه به اینکه افراد در معرض غلظتها متفاوتی از فلوراید در طول زمان کاری قرار داشتند، برای ارزشیابی میزان فلوراید هوای تنفسی از TLV\_TWA پیشنهادی از سوی ACGIH استفاده شد [۱۴].

به منظور ارزشیابی روش تجزیه فلوراید هوا از روش بازیافت یا (spiked sample) استفاده شد، که در این روش مقادیر مشخصی از محلول فلورید سدیم به پد آغاز شده افزوده و سپس با آب دی یونیزه استخراج شد و در نهایت مانند آنالیز نمونه ها با دو دستگاه الکترود و یون انتخابی (ISE) و اسپکتروفوتومتری میزان فلوراید بدست آمد که با داشتن مقدار واقعی و مقدار بدست آمده میزان بازیافت محاسبه شد.

آنالیز آماری اطلاعات با استفاده از نرم افزار SPSS 11 و آزمون های مقایسه میانگین با مقادیر ثابت، مقایسه میانگین در یک گروه، همبستگی پیرسون و رگرسیون خطی صورت گرفت.

## نتایج

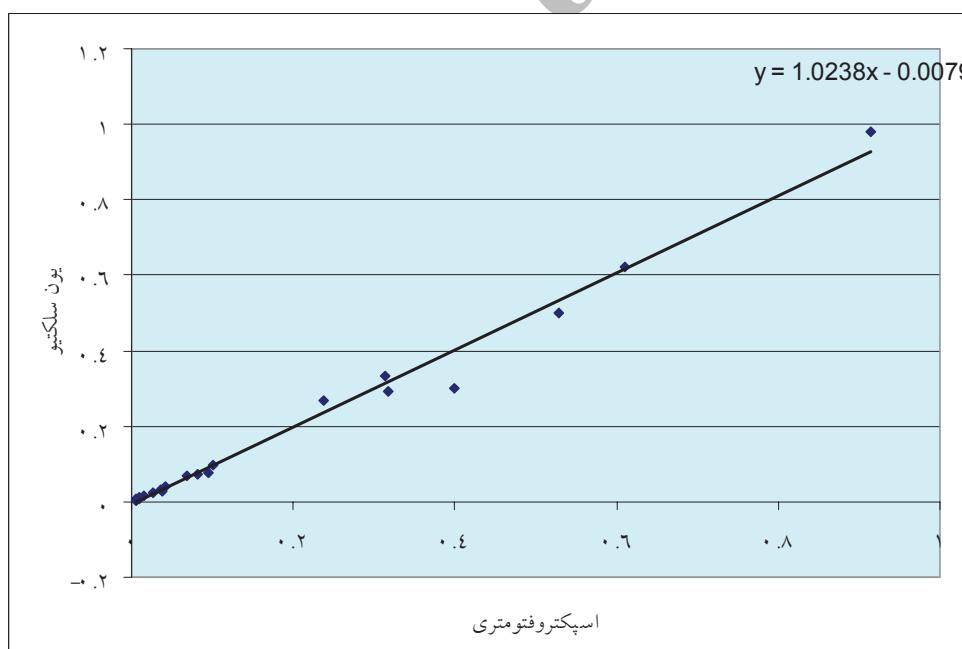
نتایج مربوط به میزان فلوراید هوای تنفسی کارگران مواجهه با HF با دو روش الکترود و یون انتخابی (ISE) و اسپکتروفوتومتری، میانگین، حداقل و حدکثر غلظتها در جداول ۱ و ۲ آمده است.

جدول ۲: نتایج آنالیز فلوراید هوای تنفسی با دو روش الکترود و یون انتخابی (ISE) و اسپکتروفتوometری

انحراف معیار	میانگین ppm	حداکثر ppm	حداقل ppm	تعداد نمونه	نام دستگاه
۰/۲۵۲	۰/۱۷۲	۰/۹۸۲	۰/۰۰۴	۲۲	یون سلکتیو
۰/۲۴۵	۰/۱۷۶	۰/۹۱۴	۰/۰۰۶	۲۲	اسپکتروفتوومتری

جدول ۳: نتایج اندازه گیری فلوراید هوای تنفسی در افراد مورد مطالعه بر حسب محل کار

انحراف معیار	میانگین ppm	حداکثر ppm	حداقل ppm	نام دستگاه	تعداد نمونه	محل کار
۰/۳۰۴	۰/۲۹۳	۰/۹۸۲	۰/۰۰۶	یون سلکتیو	۸	واحد تولید UF4
۰/۲۸۶	۰/۲۹۵	۰/۹۱۴	۰/۰۰۶	اسپکتروفتوومتری		
۰/۱۹۷	۰/۱۰۳	۰/۶۲۲	۰/۰۴	یون سلکتیو	۱۴	واحد تولید UF6
۰/۱۹۸	۰/۱۰۸	۰/۶۱۱	۰/۰۰۶	اسپکتروفتوومتری		



نمودار ۱: منحنی رگرسیون روش الکترود و یون انتخابی و اسپکتروفتوومتری

## بحث

آب آشامیدنی انجام شد، غلظتهای بدست آمده توسط دو روش اسپکتروفوتومتری و الکتروود و یون انتخابی (ISE) همخوانی خوبی با یکدیگر داشتند تایید کننده نتایج مطالعه حاضر می‌باشد [۳]. بنابر نتایج این مطالعه پیشنهاد می‌شود که در تعیین مقدار فلوئور هوای تنفسی از معرفهای دیگری بجز معرف اریو کروم سیانین R استفاده شود و نتایج آنها با هم و با روش الکتروود و یون انتخابی (ISE) مقایسه شود تا در تعیین مقدار فلوئور روشنی که ساده‌تر و دقیق‌تری دارد بکار گرفته شود.

## تقدیر و تشکر

بدین وسیله از حمایت مالی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان و همکاری صنعت UCF اصفهان که نهایت همکاری را در انجام این پژوهش نموده تشکر و قدردانی می‌گردد.

## منابع:

- 1- Brown MJ. Fluoride exposure from hydrofluoric acid in a motor gasoline alkylation unit. Am Hyg Assoc J. 1985; 46(11): 662-9.
- 2- Seixas NS, Cohen M, et al. urinary fluoride as an exposure index in aluminum smelting. AIHA J. 2000; 61(1): 89-94.
- 3- Ananya Sen, K.Kesava Rao,et al. A low cast device for the estimation of fluoride in drinking water.1997
- 4- Juan A. Arancibia, Anabel Rullo, et al. Fast spectrophotometric determination of fluoride in ground waters by flow injection using partial least-squares calibration. Acta.2004; 512
- 5- Standards Development Branch ontrario Ministry of the Environment. Ontario Air standards for Hydrogen Fluoride. June 2005: 2-8.
- 6- Hanmilton and hard's Industrial Toxicology FiFth Edition laura De young 1998, 183-185.
- 7- Cloria J. Hathaway. Nick H. proctor. James P.

نتایج این پژوهش نشان داد که مقایسه میانگین غلظت فلوئورید هوای تنفسی کارگران از مقدار مجاز تعیین شده توسط انسیتو ملی بهداشت و ایمنی شغلی امریکا (NIOSH) بطور معنی دار کمتر بود ( $P < 0.001$ ) و این موضوع گواه این مطلب است اقدامات کنترلی موجود در صنعت مناسب می‌باشد.

در نمونه‌های آنالیز شده توسط دو دستگاه اسپکتروفوتومتری و الکتروود و یون انتخابی (ISE) مقایسه میانگین‌ها دو روش با آزمون  $t$  زوج اختلاف معنی داری را نشان ندادند ( $p = 0.55$ ) که این موضوع نشان دهنده همخوانی این دو روش با یکدیگر می‌باشدند. همچنین آزمون همبستگی پیرسون رابطه مستقیم قوی را بین این دو روش نشان داد ( $r = 0.994$ ,  $p < 0.001$ ) که با توجه به رابطه قوی امکان اندازه گیری فلوئور با روش اسپکتروفوتومتری توسط معرف زیرکونیوم اریو کروم سیانین R و با دقت بالا وجود دارد. با توجه به ارزشیابی دو روش و تعیین دقت و صحت روش‌های فوق روش اسپکتروفوتومتری در غلظتهای پایین تر از  $\mu\text{lit}/\text{m}^3$  و همچنین در صنایعی که مداخله گرهایی چون آهن و آلومینیوم ... وجود دارد بهتراز روش الکتروود و یون انتخابی (ISE) می‌باشد لذا پیشنهاد می‌شود در مکان‌هایی که امکان کنترل این عوامل مداخله گر مشکل می‌باشد از روش اسپکتروفوتومتری استفاده شود. نتایج مطالعه Noah s.Seixas میزان هیدروژن فلوراید در هوا را  $0.7 \text{ mg/m}^3$  گزارش کرد که از میزان استاندارد کمتر می‌باشد [۲]. در مطالعه‌ای دیگر توسط melcolm Brown فلوئوراید را در هوای واحد الکلیاسیون بنزین موتور  $0.19 \text{ mg/m}^3$  گزارش کردند [۱]. نتیجه مطالعه Kono و همکارانش بر روی هیدروژن فلوراید هوا هم نشان داد که این میزان رنجی بین  $0.6-1.6 \text{ ppm}$  داشت [۱۶]. در تمام مطالعات فوق پایین تربودن غلظت از حد استاندارد را ناشی از اقدامات کنترلی مناسب از سوی صنعت دانستند که در صنعت UCF اصفهان هم به دلیل کنترلهای مناسب این مقدار بسیار کم تر از حد استاندارد بدست آمدز در مطالعه‌ای که توسط Ananya sen و همکارانش و Jvan A.Arancibia و همکارانش بر روی تعیین مقدار فلوئوراید در

Hvghes chemical Hazards of the work place Fourth Edition VAN NOSTRAND REINHOLD 347-348.

8- Randall. C. Baselt Biological monitoring methods for industrial chemical thrid Edition, chemical Toxicology Institute, 1997-184-187.

9- Marshall setting hand book toxic and hazardous chemicals Noyes publication 378-379.

۱۰- منصوری، مریم. تعیین مقادیر کم آلومینیوم و فلوراید به روش سیتیکی، اسپکتروفلوریمتری با استفاده از معرف مورین، پایان نامه کارشناسی ارشد.

11- NIOSH manual of analytical methods (1994) Fluorides, aerosol and gas by ISE Method 7902

12- Atmospheric Analysis occupational health and safety protective clothing. Annual book of Astm standards. Volume 11.03.1997

۱۳- حسن زاده مرد، نورالدین حبیبی- تجزیه شیمیایی مواد و محصولات معدنی به روشهای کلیمتری و اسپکتروفوتومتری، انتشارات دانشگاه تهران،ص ۳۰۰-۲۹۷، ۱۳۵۹

14- American Conference Govermental Industrial Hygiene, Threshold Limit Value for chemical substances and physical agents biological exposure indices,ACGIH,Cincinnati,2002

15- Occupational safety & health Administration. Fluoride (F and HF) in workplace atmospheres. 1991. Method no: ID-110.

16- Kono K, et al , unire , serum and hair monitoring of hydroflouric acid workers , Int Arch occup Environ Health , 1993, 65(1), 95-8.