

Modyfikacja procedury ekstrakcji frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) z filtrów w metodzie oznaczania tego kwasu w powietrzu na stanowiskach pracy¹

The verification methods for the extraction of thoracic fraction sulfuric acid(VI) and validation the ion chromatography method

dr MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA
e-mail: mapol@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Słowa kluczowe: frakcja torakalna, kwas siarkowy(VI), środowisko pracy, chromatografia jonowa, metoda analityczna.

Keywords: thoracic fraction, sulfuric acid, working environment, ion chromatography, analytical method.

Streszczenie

Kwas siarkowy ma wszechstronne zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, co powoduje narażenie dużej grupy pracowników na tę szkodliwą dla zdrowia substancję. W 2012 r. ustalono nową wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) na poziomie 0,05 mg/m³. W związku ze zmianą kryterium oceny narażenia zawodowego na ten kwas opracowano metodę umożliwiającą oznaczanie frakcji torakalnej, zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie PN EN-481, której stosowanie w warunkach rzeczywistych wykazało konieczność modyfikacji etapu ekstrakcji z filtrów metylocelulozowych.

Celem pracy była modyfikacja metody ekstrakcji kwasu siarkowego(VI) z filtrów i jej walidacja. W pracy zastosowano metodę oznaczania kwasu siarkowego(VI) z wykorzystaniem chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. Do badań zastosowano kolumnę analityczną *dionex ionpac*® AS22 (4 × 250 mm) z przedkolumną *dionex ionpac* AG22 (4 × 50 mm) oraz mieszaninę węgla i wodorowęglanu sodu, będącą fazą nośną o elucji izokratycznej i przepływie 1,2 ml/min. Zaproponowane warunki rozdzielności chromatograficznego umożliwiły oznaczenie jonów kwasu siarkowego(VI) w obecności jonów: fluorkowych, octanowych,

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej).
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

chlorkowych, bromkowych, azotanowych, azotynowych i fosforanowych. Do pobierania próbek powietrza zastosowano próbnik *parallel particle impactors* (PPI) z filtrem metylocelulozowym dedykowanym dla frakcji torakalnej.

Oznaczalność metody uzyskano na poziomie $2,125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ przy pobieraniu 480 m^3 powietrza i wymywaniu kwasu z filtra MCE wodą (10 ml). Granica wykrywalności, obliczona na podstawie stosunku sygnału do szumu wynosi $1,9 \text{ ng}$, a granica oznaczalności – $5,7 \text{ ng}$. Niepewność całkowita metody wynosi 11%, a niepewność rozszerzona – 23%. Dedykowane do pobierania frakcji torakalnej próbki typu PPI zostały sprawdzone w warunkach rzeczywistych w zakładach produkujących i przetwarzających kwas siarkowy.

Zmodyfikowano opublikowaną w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” metodę próżniowej filtracji w celu wymywania siarczanów z filtrów MCE. Zastosowanie wytrząsania mechanicznego filtrów MCE wodą ultraczystą *milli-q* przez 30 min pozwoliło na uzyskanie około 100-procentowego odzysku kwasu siarkowego z analizowanych filtrów z jednoczesnym uniknięciem wymywania interferentów. Uzyskane wyniki potwierdziły obecności kwasu siarkowego(VI) we frakcji torakalnej badanych aerozoli o stężeniach w zakresie $0,03 \div 1,47$ wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS).

Summary

Sulfuric acid is widely used in many industries, which is associated with the exposure of a large group of employees to this harmful substance. In 2012, a new value of occupational exposure limit for sulfuric acid as the thoracic fraction was introduced in Poland. Due to this change, the method enabling determination of sulfuric acid in the thoracic fraction has been established in accordance with the requirements of the Standard No. EN 481. The practical use of this method indicated the necessity of modifying the procedure for sulfuric acid extraction from methylcellulose filters.

The aim of this study was to modify the extraction method of sulfuric acid(VI) and to validate the ion chromatography method.

The determination of sulfuric acid(VI) with ion chromatography with conductivity detection was applied in this study. The study used an analytical column IonPac® Dionex AS22 ($4 \times 250 \text{ mm}$) with a precolumn Dionex IonPac AG22 ($4 \times 50 \text{ mm}$) and a mixture of carbonate and bicarbonate, as a carrier phase of an isocratic flow rate $1.2 \text{ ml}/\text{min}$. The proposed conditions for the chromatographic separation of ions enabled the determination of sulfuric acid (VI) in the presence of fluoride ions, acetate, chloride, bromide, nitrate, nitrite and phosphate.

Parallel Particle Impactors (PPI) with mixed cellulose filter dedicated for thoracic fraction was used for sampling.

The determination method was achieved at $2.125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for 480 m^3 of air and extraction of MCE filter with water (10 ml). The detection limit calculated on the basis of the signal-to-noise ratio was 1.9 ng , and the limit of quantification was 5.7 ng . The uncertainty of the overall method is 11% and 23% of expanded uncertainty. PPI sampler dedicated to collect thoracic fractions has been tested in real conditions in factories producing and processing sulfuric acid.

The method of vacuum filtration for sulfates extraction from filters MCE, which was published in The Principles and “Methods of Assessing the Working Environment” (PiMOŚP), was modified. The use of a mechanical shaking MCE filter with ultrapure water Milli-Q for 30 min enabled to receive approximately 100% recovery of sulfuric acid from the filter analyzed while avoiding the leaching of interferents. The results confirmed the presence of sulfuric acid(VI) in the thoracic fraction of aerosol tested at concentrations ranging from 0.03 to 1.47 MAC value.

WPROWADZENIE

Powszechne stosowanie kwasu siarkowego(VI) stwarza w wielu gałęziach przemysłu zagrożenie dla pracowników. W Polsce całkowitą liczbę osób narażonych na kwas siarkowy(VI) w warunkach zawodowych oszacowano na kilkanaście tysięcy, a w Stanach Zjednoczonych – na

ponad 775 tysięcy. Wielkość produkcji kwasu siarkowego(VI) w Polsce wynosi ponad 2000 tys. ton rocznie. Globalną wielkość produkcji kwasu siarkowego(VI) na świecie oszacowano na około 200 mln ton rocznie.

Kwas siarkowy(VI) jest podstawowym kwasem mineralnym o bardzo wszechstronnym spektrum zastosowania. Jest on stosowany, między innymi, do produkcji: włókien sztucznych, materiałów wybuchowych, izopropanolu, etanolu, a także innych kwasów, fosfatów, barwników, papieru, akumulatorów, środków konserwujących, leków, środków czyszczących, piorących i zapachowych oraz środków do zwalczania szkodników. Kwas siarkowy(VI) stosuje się również do osuszania: gazów, olejów, nafty i parafiny. Powszechnie stosuje się kwas siarkowy w metalurgii i górnictwie (obróbka rud), a także do czyszczenia (trawienia) powierzchni metali, np. żelaza, w celu usunięcia rdzy przed dalszą obróbką (cynkowaniem, cynowaniem i emaliowaniem). Jest on także wykorzystywany w przemyśle samochodowym, gdzie rozcieńczony wodą (około 20-procentowy), jest używany jako elektrolit w akumulatorach. Stosowany jest również w wielu ważnych przemysłowych reakcjach, jak np. nitrowania lub estryfikacji. Kwas siarkowy(VI) jest także ważnym odczynnikiem laboratoryjnym.

Narażenie zawodowe na kwas siarkowy(VI) występuje najczęściej podczas jego produkcji i różnorodnego zastosowania oraz podczas np.

używania tritlenku siarki, który w kontakcie z wodą, w tym parą wodną obecną w powietrzu, a także z wilgotnymi powierzchniami dróg oddechowych i skóry tworzy kwas siarkowy(VI). Narażenie na kwas siarkowy(VI) występuje na ogół łącznie z narażeniem na inne substancje chemiczne – inne kwasy, a także: kwarc, oleje mineralne, arsen, nikiel, chrom, wanad, uran, ołów, chrom i antymon oraz siarczany mono- i dialkilowe. W warunkach zawodowych najbardziej prawdopodobną drogą narażenia na kwas siarkowy(VI) jest wdychanie mgieł kwasu siarkowego(VI) lub tritlenku siarki, które powstają podczas wielu procesów technologicznych i zastosowań przemysłowych, oraz kontakt dermalny. Skutek zdrowotny narażenia inhalacyjnego zależy od miejsca osadzania się kropli aerozolu kwasu siarkowego(VI) w drogach oddechowych, co zostało uwzględnione w ustalonej wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej (Pakulska, Czerczak 2011).

Celem pracy była modyfikacja metody oznaczania frakcji torakalnej kwasu siarkowego opublikowanej w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy”.

METODA BADAŃ

Warunki pobierania próbek

Do pobierania frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) zastosowano impaktor cząstek *parallel particle impactor* (PPI), (Pośniak, Pestka-Pędziwiatr 2012). Próbnik PPI ze względu na wielkość otworów na płycie wlotowej umożliwia pobieranie frakcji torakalnej.

Strumień objętości powietrza przez aluminiowe próbki PPI wynosił 2 l/min, zgodnie

z instrukcją próbnika. W próbniku był umieszczony 37 mm filtr celulozowy wraz z padem celulozowym oraz porowate płytki impaktora z tworzywa sztucznego. Aspirator przeciągał próbkę powietrza przez każdy otwór (innej średnicy) w płycie wlotowej umieszczonej idealnie pod impaktorem. Cząstki większe niż średnica odcięcia impaktora były na nim zatrzymane,

natomiast mniejsze cząstki przechodziły dalej i były zbierane na filtrze. Przepływ przez każdy impaktor wynosi jedną czwartą ogólnej szybkości przepływu. Przez próbnik przepuszczano 480 l badanego powietrza.

Aparatura, materiały i odczynniki

Do analizy jakościowej i ilościowej stosowano:

- chromatograf jonowy z detektorem konduktometrycznym, firmy Thermo Scientific™ Dionex™ (USA)
- kolumnę analityczną *dionex ionpac*® AS22 (250 mm x 4 mm) z przedkolumną *dionex ionpac* AG22 (4 x 50 mm), firmy Thermo Scientific™ Dionex™ (USA).

W badaniach wykorzystano następujące materiały do pobierania próbek powietrza:

- filtr mieszaniny estrów celulozowych – *mixed cellulose esters* (MCE) o wielkości porów 0,8 µm, Ø 37 mm, firmy SKC (USA)
- pompki ssące
- próbniki typu impaktor cząstek *parallel particle impactor* (PPI), firmy SKC (USA)
- wytrząsarkę laboratoryjną WL-2000, firmy Adverti (Polska).

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki:

- certyfikowany roztwór siarczanów – *sulfate standard solution* (Ion HIQU),

1,021g H₂SO₄/1 L H₂O, firmy Chem-Lab NV (USA)

- wodę ultraczystą *milli-q*, firmy Millipore (USA).

Warunki pracy układu chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną

Do chromatograficznego oznaczania frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) w środowisku pracy zastosowano parametry metody chromatografii jonowej do oznaczanie jonów nieorganicznych zalecane w aplikacji firmy Thermo Scientific w metodzie EPA 300 (Environmental Protection Agency 1993) oraz w metodzie opublikowanej w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” (*Pośniak, Pestka-Pędziwiatr* 2012).

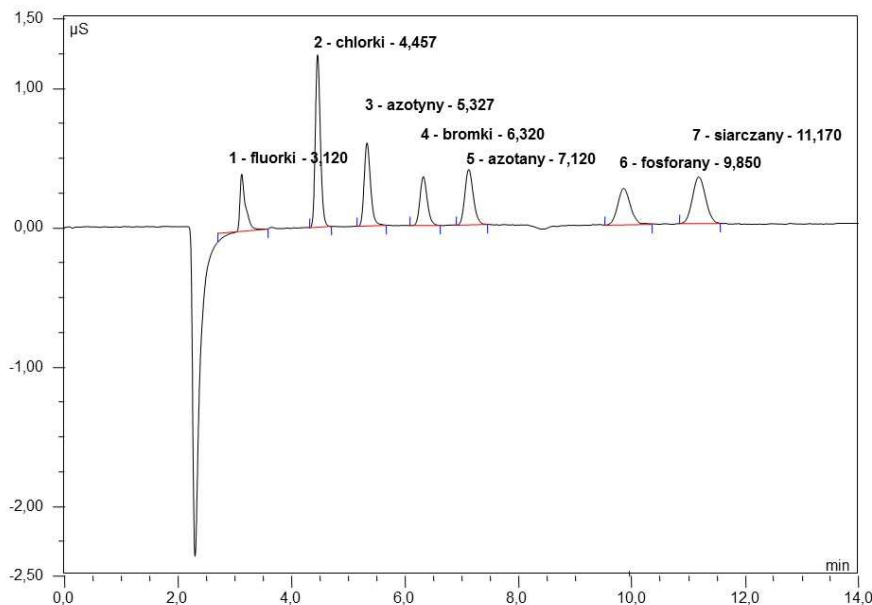
Do badań zastosowano kolumnę analityczną *dionex ionpac*® AS22 (250 mm x 4 mm) z przedkolumną *dionex ionpac* AG22 (4 x 50 mm). Kolumna może pracować w zakresie 0 ÷ 14 pH. Anionowymienna kolumna *ionpac*®AS22 została zaprojektowana do oznaczania anionów nieorganicznych o małej masie cząsteczkowej i kwasów organicznych. Jest dedykowana do oznaczania, m.in.: fluorków, octanów, chlorków, azotynów, bromków, azotanów, fosforanów i siarczanów.

Pozostałe warunki pracy chromatografu jonowego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.
Warunki pracy chromatografu jonowego

Parametry badane	Ustalone warunki
Eluent	4,5 mM NaHCO ₃ /1,4 mM Na ₂ CO ₃
Przepływ fazy	izokratyczny – 1,2 ml/min
Temperatura kolumny	30 °C
Detektor	konduktometryczny
Supresor	<i>dionex</i> ASRS 300 4 mm
Prąd	31 mA
Objętość dozowanej próbki	50 µl

Zastosowanie takich warunków umożliwia oznaczanie jonów kwasu siarkowego(VI) w obecności innych jonów nieorganicznych współwystępujących w próbkach powietrza (rys. 1.).



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego jonów nieorganicznych o stężeniu 0,5 µg/ml każdego jonu

Przygotowanie roztworów wzorcowych jonów siarczanowych

Roztwór wzorcowy podstawowy

Certyfikowany wzorec jonów SO_4^{2-} o stężeniu 1000 mg/l (1000 µg/ml).

Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby miarowej z polipropylenu o pojemności 100 ml odmierzone 1 ml roztworu podstawowego, uzupełniono do kreski wodą ultraczystą *milli-q* i dokładnie wymieszano. Stężenie jonów siarczanowych(VI) w tak przygotowanym roztworze wynosiło 0,01 mg/ml (10 µg/ml).

Roztwory wzorcowe robocze

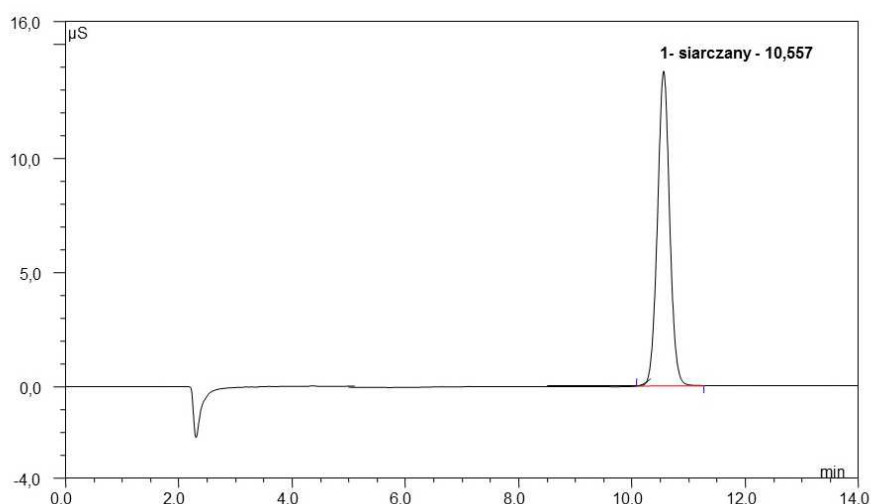
Do sześciu kolb miarowych z polipropylenu o pojemności 10 ml odmierzone kolejno: 0,0;

0,1; 0,3; 0,5; 0,7 i 1 ml roztworu wzorcowego pośredniego, uzupełniono wodą ultraczystą *milli-q* i wymieszano. Stężenia jonów SO_4^{2-} w tak przygotowanych roztworach wynosiły odpowiednio: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 i 1,0 µg/ml.

Na rysunku 2. przedstawiono chromatogram roztworu wzorcowego jonów siarczanowych o stężeniu 1 µg/ml. Czas retencji analitu wynosił 10,56 min.

Roztwór do badania desorpcji jonów siarczanowych

Do kolby miarowej z polipropylenu o pojemności 100 ml odmierzone 2,0 ml roztworu podstawowego, uzupełniono do kreski wodą ultraczystą *milli-q* i dokładnie wymieszano. Stężenie jonów siarczanowych(VI) w tak przygotowanym roztworze wynosiło 0,02 mg/ml (20 µg/ml).



Rys. 2. Chromatogram wzorca jonów siarczanowych 1 $\mu\text{g/ml}$

Modyfikacja metody oznaczania jonów siarczanowych(VI) z filtra

Zgodnie z metodą oznaczania kwasu siarkowego(VI) techniką chromatografii jonowej (*Pośniak, Pestka-Pędziwiatr* 2012), jony badanych związków należy wymywać z filtrów przy użyciu zestawu do filtracji. Filtry MCE z pobranymi próbkami powietrza należy umieścić w zestawie do filtracji próżniowej (rys. 3.), na zwilżonym wodą filtrze membranowym o średnicy porów 0,45 μm , następnie włączyć pompę próżniową i przemywać filtr MCE wodą, przepuszczając sześć porcji po 5 ml wody destylowanej. Następnie filtrat przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 50 ml i dopełnić wodą ultraczystą *milli-q* do kreski. Z ekstrakcji czystego filtra MCE należy przygotować roztwór ślepej próby.



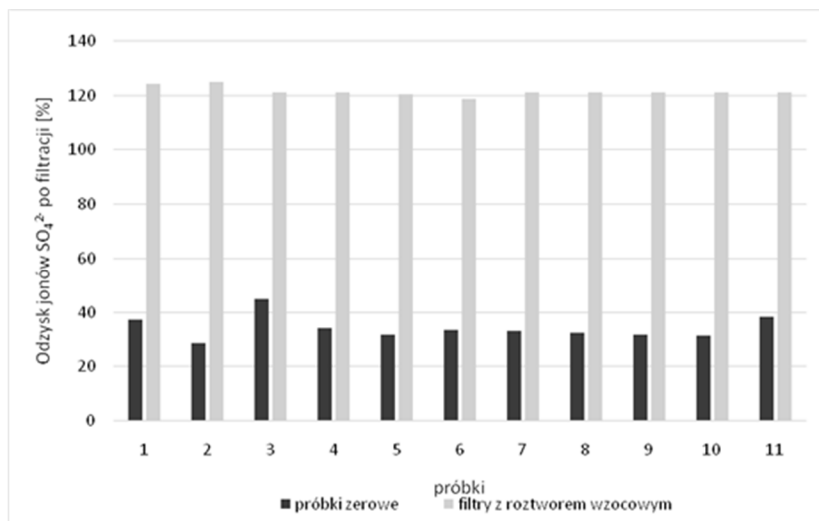
Rys. 3. Zestaw do filtracji próżniowej roztworów

Opisaną metodę wymywania jonów siarczanowych z produkowanych filtrów MCE sprawdzono w warunkach laboratoryjnych. W tym celu na dziesięć filtrów MCE nakraplano po 50 μl roztworu wzorcowego jonów siarczanowych o stężeniu 20 $\mu\text{g/ml}$. Każdy z badanych filtrów ekstrahowano osobno wodą ultraczystą *milli-q*. Jednocześnie wykonano dziesięć prób zerowych dla czystych filtrów MCE. Przygotowano również trzy roztwory kontrolne przez wprowadzenie 50 μl roztworu wzorcowego jonów siarczanowych o stężeniu 20 $\mu\text{g/ml}$ do kolby miarowej o pojemności 50 ml i uzupełnienie wodą ultraczystą *milli-q*. Po wykonaniu analizy metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną, obliczono procentową zawartość jonów siarczanowych w próbkach badanych i zerowych. Uzyskane wyniki odzysku przedstawiono na rysunku 4.

Przy zastosowaniu układu filtracyjnego do wymywania jonów siarczanowych z filtrów MCE, współczynnik odzysku był w zakresie 118 \div 125%. Z filtrów zerowych współczynnik odzysku dla oznaczanych w tych próbkach jonów siarczanowych był w granicach 25 \div 45%. Zastosowanie próżniowego układu filtracyjnego powodowało, że z czystych filtrów MCE stosowanych do badań wypłukiwało się około 0,2 \div 0,4 μg siarczanów. Z uwagi na stwierdzenie dużego

rozrzutu oznaczanego stężenia jonów siarczanych z czystych filtrów, nie było możliwości wprowadzenia korekty współczynnika odzysku

przez odjęcie średniego stężenia tych jonów w próbce zerowej od stężenia w badanych próbkach.

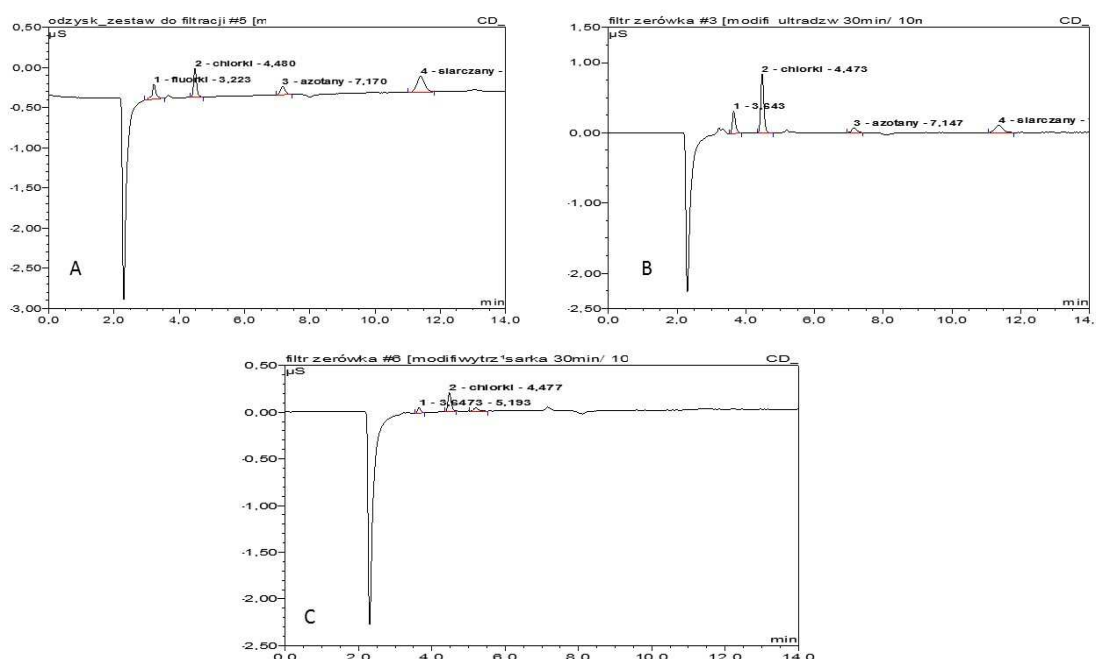


Rys. 4. Wyniki odzysków jonów siarczanych z filtrów MCE przy zastosowaniu filtracji próżniowej

Z tego względu, podjęto próbę modyfikacji etapu ekstrakcji badanego analitu z filtrów po pobraniu frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) przy wyznaczaniu współczynnika odzysku jonów siarczanych z filtrów MCA. W tym celu sprawdzono efektywność 30-minu-

towej ekstrakcji jednoetapowej dwiema metodami – z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej oraz wytrząsarki mechanicznej.

Na rysunku 5. przedstawiono chromatogramy po ekstrakcji czystych filtrów.



Rys. 5. Chromatogram po ekstrakcji czystych filtrów MCE z zastosowaniem: A – filtracji próżniowej, B – łaźni ultradźwiękowej, C – wytrząsarki

Sprawdzono odzysk dla identycznie przygotowanych roztworów jak w przypadku wmywania przez filtrację próżniową. Gdy zastosowano wytrząsarke do wmywania jonów siarczanowych z filtra MCE, nie wmywano interferentów z filtrów zerowych, a współczynniki odzysku wynosiły około 100%.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań zmodyfikowano opublikowaną

w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” (*Pośniak, Pestka-Pędziwiatr* 2012) metodę próżniowej filtracji w celu wmywania siarczanów z filtrów MCE i ustalono, że najlepszą metodą wmywania siarczanów jest wytrząsanie mechaniczne filtrów z 10 ml wody ultraczystej *milli-q*.

WALIDACJA METODY I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zakres pomiarowy metody oznaczania kwasu siarkowego(VI) z zastosowaniem chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną powinien obejmować zakres stężenia odpowiadający wartościom normatywu higienicznego oznaczanego składnika, w tym przypadku $0,1 \div 2$ wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Zakres ten może być elastyczny, ponieważ na wartość dolnej granicy mogą mieć także wpływ czynniki współwystępujące w badanym powietrzu oraz oznaczalność metody, w której uwzględniono objętość przepuszczonego przez próbnik powietrza i czułość przyrządu pomiarowego. W metodzie opublikowanej w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” (*Pośniak, Pestka-Pędziwiatr* 2012) zakres pomiarowy oraz parametry pobierania próbek są przystosowane do zakresu stężeń odpowiadających wartościom normatywu higienicznego dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI). W przypadku tej metody oznaczalność kwasu siarkowego(VI) we frakcji torakalnej wynosi $0,01 \text{ mg/m}^3$, przy pobieraniu 480 l powietrza i wmywaniu filtrów 50 ml wody destylowanej.

Modyfikacja metody wmywania jonów siarczanowych z filtrów zapewnia oznaczalność dla kwasu siarkowego(VI) we frakcji torakalnej $0,002 \text{ mg/m}^3$ przy pobieraniu 480 l powietrza i wmywaniu filtrów 10 ml wody.

Badania kalibracyjne

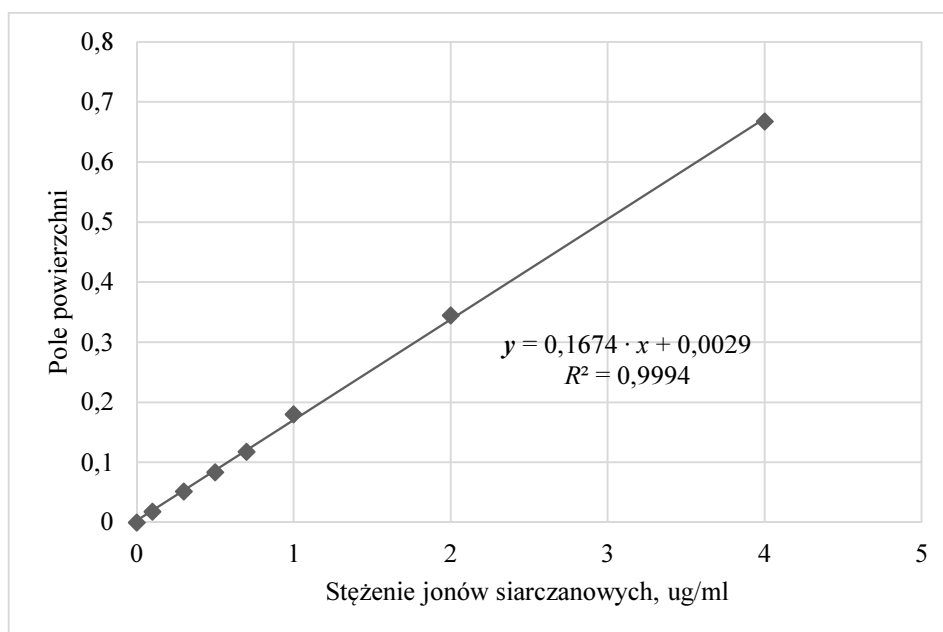
Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych w zakresie $0,1 \div 4,0 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Do chromatografu wprowadzano po 50 μl roztworów wzorcowych roboczych. Z każdego roztworu wzorcowego wykonywano dwukrotny pomiar, odczytywano powierzchnie pików i obliczano średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślano krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie jonów siarczanowych w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików. Wyniki kalibracji przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.
Wyniki kalibracji

Stężenie, x , ug/ml	Średnia powierzchnia pików, y_{sr} , wg wskazań analitycznej stacji komputerowej			Średnia powierzchnia z serii I-III, $y_{sr. I-III}$	Odchylenie standardowe, S	Współczynnik zmienności, $V, \%$ $V = (S/y_{sr. I-III})$ 100%	Współczynnik kalibracji, B $f(c) = y/x$
	I seria	II seria	III seria				
0,1	0,0191	0,0191	0,0158	0,018	0,0019	10,58	0,18
0,3	0,054	0,0589	0,0416	0,0515	0,0089	17,31	0,17
0,5	0,09	0,0917	0,0689	0,0835	0,0127	15,21	0,17
0,7	0,1253	0,1266	0,1017	0,1179	0,0140	11,89	0,17
1	0,1802	0,1807	0,1796	0,1802	0,0006	0,31	0,18
2	0,3401	0,3552	0,3381	0,3445	0,0093	2,71	0,17
4	0,6578	0,6869	0,6586	0,6678	0,0006	0,08	0,17
$Y = B \cdot x + A$	$y = 0,16 \cdot x + 0,01$	$y = 0,17 \cdot x + 0,01$	$y = 0,17 \cdot x$	$y = 0,17 \cdot x$			
R	0,9995	0,9999	0,9966	0,9995			
Średnia wartość współczynnika kalibracji							0,2400
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, S_b							0,0049
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji, $n_{kal}, \%$							2,04

Poniżej na rysunku 6. przedstawiono przykładowy wykres krzywej kalibracji. W badanym zakresie stężeń jonów siarczanowych(VI) uży-

skano liniowy przebieg krzywej wzorcowych i współczynnik korelacji 0,9999.



Rys. 6. Krzywa kalibracji dla jonów siarczanowych(VI)

Badanie precyzji

W celu wyznaczenia precyzji etapu analitycznego, z niezależnych roztworów podstawowych przygotowano trzy serie pomiarowe o stężeniach odpowiednio: 0,1; 0,5 i 1,0 µg/ml, po osiem roztworów wzorcowych każda. Każdy z roztworów poddano następnie analizie chromatograficznej.

Na podstawie odczytanych powierzchni pików obliczono odchylenie standardowe (S) i współczynnik zmienności dla danego poziomu stężeń (v). Następnie wyznaczono średnią precyzję wyrażoną jako średni współczynnik zmienności

dla zakresu stężeń na podstawie wzoru:

$$v_{zak.} = \sqrt{\frac{\sum (n_i - 1) \cdot v_i^2}{\sum (n_i - 1)}},$$

w którym:

v_i – współczynnik zmienności dla danego poziomu,

n_i – liczba próbek powtórzonych.

Średnia precyzja oznaczania wyniosła 3,19%, a całkowita precyzja badania – 5,93%.

Wyniki badania precyzji oznaczania jonów siarczanowych(VI) zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3.
Wyniki badania precyzji oznaczania kwasu siarkowego (VI)

Roztwór o stężeniu 0,1 µg/ml, I seria		Roztwór o stężeniu 0,5 µg/ml, II seria		Roztwór o stężeniu 1 µg/ml, III seria	
powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni
0,0181	0,0184	0,0929	0,0927	0,1854	0,1855
0,0186		0,0925		0,1855	
0,0208	0,0208	0,0909	0,0917	0,1814	0,1773
0,0208		0,0925		0,1732	
0,0204	0,0213	0,0936	0,0940	0,1815	0,1826
0,0221		0,0944		0,1836	
0,0205	0,0204	0,0928	0,0928	0,1844	0,1835
0,0202		0,0927		0,1825	
0,0209	0,0000	0,0929	0,0927	0,1854	0,1855
0,0201		0,0925		0,1855	
0,0191	0,0194	0,0909	0,0917	0,1814	0,1773
0,0197		0,0925		0,1732	
0,0190	0,0196	0,0936	0,0940	0,1815	0,1826
0,0201		0,0944		0,1836	
0,0203	0,0202	0,0928	0,0928	0,1844	0,1835
0,0201		0,0927		0,1825	
Średnia powierzchnia piku	0,0201	Średnia powierzchnia piku	0,09	Średnia powierzchnia piku	0,18
Odchylenie standardowe, S	0,001	Odchylenie standardowe, S	0,001	Odchylenie standardowe, S	0,0038
Współczynnik zmienności, n_1 , %	4,98	Współczynnik zmienności, n_2 , %	1,11	Współczynnik zmienności, n_3 , %	2,11
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu, $n_{zak.}$, %				3,19	
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności, n_c , %				5,93	

Badanie odzysku

W trzech seriach po sześć kolb polipropylenowych o pojemności 100 ml umieszczono filtry metylocelulozowe (MCE) i dodano pipetą automatyczną po: 50; 250 i 500 µl roztworu do desorpcji o stężeniu 20 µg/ml. W dodatkowej kolbie przygotowano próbkę kontrolną zawierającą czysty filtr. Kolby szczelnie zamknięto i pozostawiono do następnego dnia. Następnie dodano do nich po 10 ml wody destylowanej, wstrząsnięto i poddano ekstrakcji na wytrząsarce przez 30 min. Jednocześnie przygotowano po trzy serie roztworów porównawczych o stężeniach: 0,1; 0,5 i 1 µg/ml. Do kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzono po: 50; 250 i 500 µl roztworu do desorpcji i dopełniono do kreski wodą

mili-q. Każdy z roztworów poddano analizie chromatograficznej. Wyniki zestawiono w tabeli 4. Współczynnik odzysku (*d*) jonów siarczanowych(VI) obliczono na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

- P_d – powierzchnia pików siarczanów na chromatogramie roztworów po desorpcji,
- P_o – powierzchnia pików o czasie retencji siarczanów na chromatogramie roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików siarczanów na chromatogramach roztworów porównawczych.

Tabela 4.

Wyniki wyznaczenia współczynnika odzysku kwasu siarkowego z filtra celulozowego (MCE)

Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji
Stężenie 0,1 µg /ml				
0,0264	0,0265	0,0261	1,02	0,99
0,0265				
0,0264				
0,0282				
0,0236				
0,0236				
0,0264				
0,0265				
0,0264				
0,0282				
0,0236				
0,0236				
Średnia powierzchnia pików				
Odchylenie standardowe, <i>S</i>				0,0017
Współczynnik zmienności, <i>n</i> , %				6,59
Stężenie 0,5 µg /ml				
0,0908	0,0910	0,0929	0,98	0,97
0,0912				
0,0878				
0,0877				
0,0902				
0,0955				
0,0929				
Średnia powierzchnia pików				0,0929
Odchylenie standardowe, <i>S</i>				0,0017
Współczynnik zmienności, <i>n</i> , %				6,59

cd. tab. 4.

Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej				Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik desorpcji	Średni współczynnik desorpcji
0,0955							
0,0908	0,0910		0,97				
0,0912							
0,0878	0,0878		0,97				
0,0877							
0,0892	0,0894		0,97				
0,0895							
Średnia powierzchnia pików						0,0900	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>						0,0022	
Współczynnik zmienności, <i>n</i> , %						2,44	
Stężenie 1 µg /ml							
0,2261			0,97				
0,2262	0,226						
0,2301	0,231		0,99				
0,2311							
0,2388	0,239		1,02				
0,2396		0,2340			0,99		
0,2261	0,226		0,97				
0,2262							
0,2301	0,231		0,99				
0,2311							
0,2388	0,239		1,02				
0,2396							
Średnia powierzchnia pików						0,2320	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>						0,0057	
Współczynnik zmienności, <i>n</i> , %						2,46	

Granica wykrywalności i oznaczalności, niepewność całkowita i rozszerzona wzory przedstawiono w tabeli 5.

Wartości pozostałych parametrów walidacyjnych metody i wykorzystane do ich obliczenia

Tabela 5.
Parametry walidacyjne metody

Parametry walidacji	Wzór	Wynik
Granica wykrywalności, LOD	$LOD = \frac{3,3 \cdot s_o}{B}$	1,9 ng
Granica oznaczalności, LOQ	$LOQ = 3 \cdot LOD$	5,7 ng
Całkowita precyzja badania	$\nu_c = \sqrt{\nu_{zak.}^2 + \nu_{pob.}^2}$	5,93
Względna niepewność całkowita, U_T	$U_T = \left \bar{d} \right + 2\nu_c$	12,842
Niepewność rozszerzona, U	$U = k \cdot U_T$	25,68

Objaśnienie:

B – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji (współczynnik kalibracji) uzyskany przy wyznaczaniu liniowości,
 s_o – odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych,

v_{zak} – średnia precyzja serii pomiarów,

v_{pob} – precyzja związana z techniką pobierania próbek,

v_c – całkowita precyzja,

\bar{d} – średni współczynnik odzysku (błąd względny) dla trzech stężeń zakresu pomiarowego,

$k = 2$, współczynnik rozszerzenia dla prawdopodobieństwa $p = 95,75\%$.

Sprawdzenie metody oznaczania frakcji torakalnej kwasu siarkowego w środowisku pracy

W celu weryfikacji przedstawionej w artykule metody analitycznej i sprawdzenia metody pobierania frakcji torakalnej kwasu siarkowego, przeprowadzono pomiary stężeń kwasu siarkowego w środowisku pracy.

Wstępne badania przeprowadzono w trzech zakładach: produkujących, przetwarzających i wykorzystujących kwas siarkowy(VI) w procesach technologicznych. Do pobierania frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) zastosowano próbniki PPI, ustawione w różnych punktach

emisji kwasu siarkowego. Próbkę powietrza pobierano ze strumieniem objętości 2 l/min.

Filtry MCE z pobranymi próbkami frakcji kwasu siarkowego(VI) przenoszono następnie do kaset, zabezpieczano folią i przewożono do laboratorium. W celu wykonania analizy, zgodnie z ustaloną procedurą analityczną, filtry MCE umieszczono w naczyniach propylenowych o objętości 50 ml, dodawano 10 ml wody ultraczystej *milli-q* i mechanicznie wytrząsano przez 30 min. Po tym czasie próbki przesączono przez filtr strzykawkowy (0,45 μm) i poddano analizie chromatograficznej. Średnie wyniki z przeprowadzonych pomiarów w poszczególnych punktach pomiarowych przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6.
Średnie wyniki z przeprowadzonych pomiarów w poszczególnych punktach pomiarowych

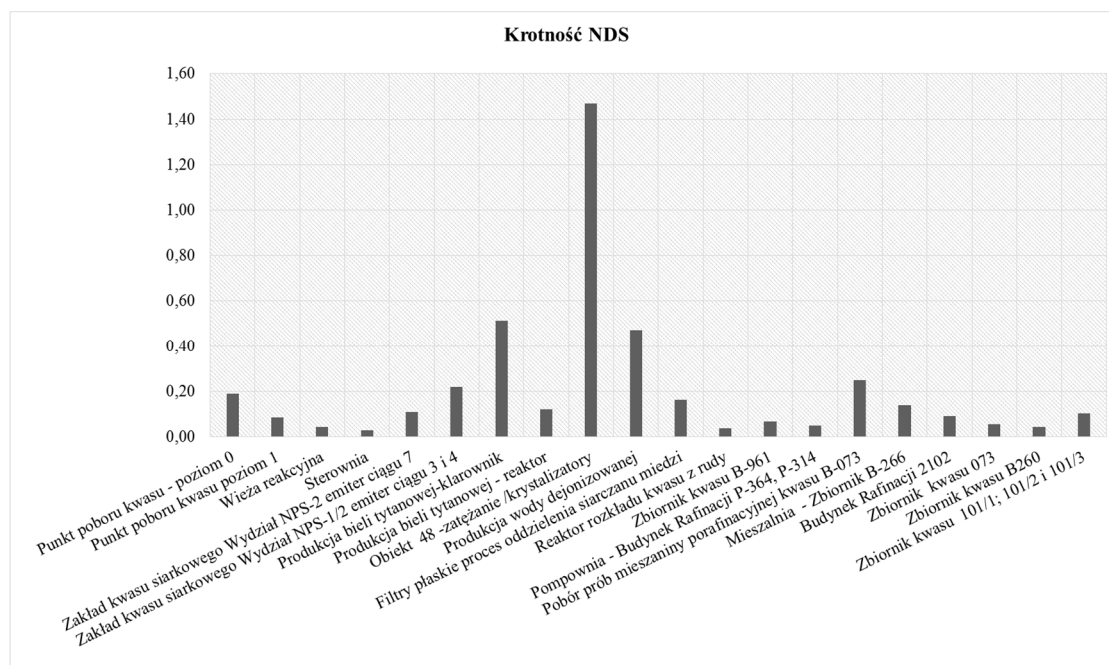
Miejsce pobierania próbek	Średnie stężenie kwasu siarkowego(VI) we frakcji torakalnej, mg/m^3	Wartość NDS, mg/m^3
Punkt poboru kwasu – poziom 0	0,0095	0,05
Punkt poboru kwasu – poziom 1	0,0042	
Wieża reakcyjna	0,0022	
Sterownia	0,0015	
Zakład kwasu siarkowego. Wydział NPS-2 emiter ciągu 7	0,0054	
Zakład kwasu siarkowego. Wydział NPS-1/2 emiter ciągu 3 i 4	0,0109	
Produkcja bieli tytanowej – klarownik	0,0257	
Produkcja bieli tytanowej – reaktor	0,0060	
Obiekt 48 – zateżanie /krystalizatory	0,0735	
Produkcja wody dejonizowanej	0,0237	
Filtry płaskie – proces oddzielenia siarczynu miedzi	0,0081	
Reaktor rozkładu kwasu z rudy	0,0019	
Zbiornik kwasu B-961	0,0034	
Pompownia – budynek rafinacji P-364, P-314	0,0025	
Pobór prób mieszaniny porafinacyjnej kwasu B-073	0,0125	
Mieszalnia – zbiornik B-266	0,0070	

cd. tab. 6.

Miejsce pobierania próbek	Średnie stężenie kwasu siarkowego(VI) we frakcji torakalnej, mg/m ³	Wartość NDS, mg/m ³
Budynek rafinacji 2102	0,0046	
Zbiornik kwasu 073	0,0028	
Zbiornik kwasu B260	0,0022	
Zbiornik kwasu 101/1; 101/2 i 101/3	0,0051	
Maks.	0,0735	
Min.	0,0015	

We wszystkich zbadanych zakładach produkcyjnych odnotowano obecność kwasu siarkowego(VI) we frakcji torakalnej. W zależności od miejsca poboru próbek, stężenie kwasu dla

frakcji torakalnej wynosiło: $0,002 \div 0,07 \text{ mg/m}^3$, co daje wartość od 0,03- do 1,47-krotności wartości NDS dla frakcji torakalnej (rys. 7.)



Rys. 7. Wykres krotności najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) na badanych stanowiskach pracy

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zmodyfikowano, opublikowaną w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” (Pośniak, Pestka-Pędziwiatr 2012), metodę próżniowej filtracji w celu wmywania siarczynów z filtrów MCE. Zastosowanie wytrząsania mechanicznego filtrów MCE wodą ultraczystą

milli-q przez 30 min pozwoliło na uzyskanie około 100% odzysku kwasu siarkowego z analizowanych filtrów z jednoczesnym uniknięciem wmywania interferentów. Zgodnie z wcześniej publikowaną metodą, zastosowano kolumnę analityczną dionex ionpac® AS22 (4 x 250 mm)

z przedkolumną *dionex ionpac AG22* (4 x 50 mm) oraz jako fazę nośną o elucji izokratycznej i przepływie 1,2 ml/min mieszaninę 4,5 mM NaHCO₃/1,4 mM Na₂CO₃. Warunki chromatograficzne umożliwiły oznaczenie jonów kwasu siarkowego(VI) w obecności jonów: fluorkowych, octanowych, chlorkowych, bromkowych, azotanowych, azotynowych i fosforanowych. Metoda analityczna oznaczania kwasu siarkowego została zwalidowana w zakresie pomiarowym 0,1 ÷ 4,0 µg/ml.

Oznaczalność metody uzyskano na poziomie 2,125 µg/m³ przy pobieraniu 480 l powietrza i wymywaniu kwasu z filtra MCE 10 ml wody.

Granica wykrywalności obliczona na podstawie stosunku sygnału do szumu wynosi 1,9 ng, a granica oznaczalności – 5,7 ng. Niepewność całkowita metody wynosi 11%, a niepewność rozszerzona – 23%.

Przeznaczone do pobierania frakcji torakalnej próbniki typu PPI sprawdzono w warunkach rzeczywistych w zakładach produkujących i przetwarzających kwas siarkowy. Analiza uzyskanych wyników potwierdziła obecność kwasu siarkowego(VI) we frakcji torakalnej badanych aerozoli.

PIŚMIENNICTWO

Pakulska D., Czerczak S. (2011). Kwas siarkowy (VI) – mgły. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3(69), 95–132.

Pośniak M., Pestka-Pędziwiatr B. (2012). Kwas siarkowy (VI) – frakcja torakalna – metoda oznaczania. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 1(71), 97–103.

EPA Method 300.0 – Determination of inorganic anions by ion chromatograph, revision 2.1; (1993) Environmental Monitoring Systems Laboratory Office Of Research And Development U.S. Cincinnati, Environmental Protection Agency 45268.