

# Fluorki

Metoda oznaczania fluorków we frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozoli w środowisku pracy z zastosowaniem chromatografii jonowej<sup>1</sup>

## Fluoride

Determining fluorides in the inhalable and respirable aerosol fraction in the working environment with ion chromatography

---

*dr inż. MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA<sup>1)</sup>*

*e-mail: mapol@ciop.pl*

*mgr EMILIA PAĞOWSKA<sup>2)</sup>*

*e-mail: emilia.zabik@gmail.com*

*dr MAŁGORZATA POŚNIAK<sup>3)</sup>*

*e-mail: mapos@ciop.pl*

*prof. dr hab. KRYSZYNA PYRZYŃSKA<sup>4)</sup>*

*e-mail: kryspyrz@chem.uw.edu.pl*

*1), 3) Centralny Instytut Ochrony Pracy –*

*Państwowy Instytut Badawczy*

*00-701 Warszawa*

*ul. Czerniakowska 16*

*2), 4) Uniwersytet Warszawski*

*02-093 Warszawa*

*ul. Pasteura 1*

**Słowa kluczowe:** fluorki, metoda analityczna, metoda chromatografii jonowej, powietrze na stanowiskach pracy.

**Keywords:** fluorides, analytical method, ion chromatography, workplaces air.

---

<sup>1</sup> Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach pracy statutowej I-42 „Badanie fluorków we frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozoli w środowisku pracy z zastosowaniem chromatografii jonowej”, finansowanej w latach 2013-2014 przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w celu opracowania nowej metody oznaczania fluorków we frakcji aerozolu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na: wyodrębnieniu frakcji respirabilnej i wdychalnej fluorków na filtrze i piance poliuretanowej z zastosowaniem próbnika typu I.O.M., ekstrakcji wodą dejonizowaną oraz analizie

otrzymanego roztworu z zastosowaniem chromatografii jonowej. Metoda umożliwia oznaczenie fluorków w zakresie stężeń  $0,005 \div 5 \text{ mg/m}^3$  dla próbki powietrza o objętości 20 l.

Opracowana metoda została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

### Summary

A new procedure for the determination of fluorides in aerosol fractions in the workplace air has been elaborated. The method is based on a collection of respirable and inhalation fractions of fluorides on methylcellulose filter and polyurethane foam using the IOM – type sampler,

extraction of fluorides with deionized water and analysis by ion chromatography. The working range of the method is  $0,005 - 5 \text{ mg/m}^3$  for 20 l air sample. The procedure of the method is available in the Appendix.

## WPROWADZENIE

Fluorki występują powszechnie w: powietrzu, wodach, glebie i głębokich pokładach geologicznych, a także w żywych organizmach. Zwykle stężenia fluorków w wodzie pitnej są mniejsze niż  $0,7 \text{ mg/l}$ . Dużo większe stężenia w wodzie występują w miejscach występowania skał zawierających fosforyt oraz kriolit, a także w sąsiedztwie zakładów produkujących aluminium i fosforany. Stężenia fluorków w wodzie mogą wynosić w takich przypadkach powyżej  $4 \text{ mg/l}$  i dochodzić nawet do  $33 \text{ mg/l}$ .

Fluorki w organizmie człowieka pełnią ważne funkcje biologiczne, wpływając korzystnie na jakość tkanki kostnej przez uczestnictwo w procesach wiązania: wapnia, magnezu i fosforu, podczas mineralizacji tkanek. Jednak zbyt duża ilość fluorków nagromadzona w tych tkankach powoduje ich przebudowę oraz niekorzystne zmiany właściwości fizykochemicznych, prowadząc do: fluorozy, osteoporozy, zmian szkieletowych, a także blokady niektórych enzymów przez eliminowanie fizjologicznie ważnych jonów metali z biologicznego obiegu i pełnionych przez nie funkcji metabolicznych.

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zalicza fluorki do grupy 3., czyli do związków nieklasyfikowanych jako czynniki rakotwórcze dla człowieka, ze względu na brak dowodów ich działania na ludzi oraz niewystarczające dowody ich działania na zwierzęta. Amerykańskie Rządowe Stowarzyszenie Higienistów Przemysłowych (ACGIH) zalicza fluorki do grupy A4., czyli do substancji nieklasyfikowanych jako czynniki rakotwórcze dla człowieka (*Jakubowski 2008*).

Naturalnym źródłem fluorków w środowisku są: minerały, aerozole morskie i gazy wulkaniczne. Zwiększona emisja szkodliwych związków fluoru jest związana z: działalnością człowieka we współczesnym świecie, rozwijającym się przemysłem i medycyną. Największym źródłem emisji związków fluoru do powietrza atmosferycznego są huty aluminium i zakłady produkcji nawozów sztucznych (*Susheela i in. 2013*), a także: spalanie paliw węglowych, przeróbka stali i żelaza, produkcja ceramiki i emalii (*Mazur i in. 1998*). Toksyczne fluorki wydzielają się również przy spalaniu odpadów niebezpiecznych (*Mazur i in. 1996*).

Fluor i jego związki są wykorzystywane w różnych procesach technologicznych. W preparatach stomatologicznych powszechnie stosuje się: aminofluorek fluorek sodu, monofluorofosforan sodu, aminofluorek lub fluorek glinu (*Rugg-Gunn, Banóczy* 2013). Związki te są stosowane jako składniki zwalczające próchnicę. Fluoroapatyt jest stosowany do produkcji kwasu fosforowego i nawozów fosforowych. Kwas fluorowodorowy (HF) oraz fluorki litowców i amonu są używane do trawienia szkła, m.in. w żarówkach. Fluoryt jest stosowany jako środek obniżający temperaturę topnienia w piecach hutniczych przy wytopianiu żelaza, a kriolit używany w hutach aluminium (*Susheela* i in. 2013). Związki fluoru są także stosowane w: preparatach chłodniczych, owadobójczych i chwastobójczych. W przemyśle farmaceutycznym są używane do produkcji leków z grupy leków: sterydowych, trankwilizatorów, antymetaboli-tów i przeciwnowotworowych. Związki zawierające w swojej budowie atom fluoru wzmacniają także działanie leków psychotropowych (*Muller* i in. 2001). Gazowego fluoru używa się przy produkcji: monomerów, fluorowanych alkenów, z których otrzymuje się teflon i jego pochodne. Czysty fluorek wapnia jest stosowany jako katalizator w procesach odwodornienia oraz do fluoryzacji wody pitnej. Fluorek sodu jest stosowany: w procesie galwanizacji, do impregnacji drewna i jako

insektycyd przeciw karaluchom i mrówkom, a także do fluoryzacji wody.

Fluorki są składnikiem otulin elektrod spawalniczych oraz stanowią wypełnienie drutów prozkowych, zawierających rdzeń zasadowy, stosowanych do spawania stali. W skład wypełnień wchodzi, m.in.: kriolit oraz fluorek litu, sodu, wapnia, baru i magnezu. Narażenie zawodowe na fluorki w największym stopniu dotyczy: pracowników kopalń i zakładów przerabiających fosforyt i kriolit, osób pracujących przy wytwarzaniu nawozów fosforowych oraz wytapiaczy w hutach aluminium.

Na bezpośrednie wdychanie fluorków są narażeni również pracownicy zatrudnieni przy spawaniu metali. Powstający podczas procesu spawania dym spawalniczy jest mieszaniną stałych cząstek drobnych oraz gazowych substancji chemicznych. Średnia wielkość cząstek pyłu spawalniczego wynosi  $0,1 \div 0,5 \mu\text{m}$ . Skład chemiczny pyłu przy spawaniu elektrodami otulonymi zależy od rodzaju i średnicy elektrody oraz rodzaju materiału podstawowego. Procentowa zawartość fluoru w pyłe spawalniczym jest w granicach  $0,2 \div 20\%$  (*Matusiak* 2008; *Pakos* 2010; *Mateczak* 2004).

Obowiązujące w Polsce wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy (NDS, NDSCh i NDSP) dla związków fluoru podano w tabeli 1. (Rozporządzenie... 2002).

Tabela 1.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy

Substancja	Wartość NDS, $\text{mg}/\text{m}^3$	Wartość NDSCh, $\text{mg}/\text{m}^3$	Wartość NDSP, $\text{mg}/\text{m}^3$
Fluorowodór	0,5	2	–
Fluor	0,05	0,4	–
Fluorki – w przeliczeniu na F	2	–	–
Fluorek boru	–	–	3
Fluorooctan sodu	0,05	0,1	–

Zgodnie z metodą NIOSH 7906 (NIOSH 1994b) do oznaczania związków fluoru występujących zarówno w postaci aerozolu, jak i w fazie gazowej (HF) zaleca się stosowanie próbników składających się z filtra celulozowego MCE (mieszaniny celulozowych estrów: octanu celulozy oraz azotanu celulozy), a także celulozowego wkładu modyfikowanego węglanem sodu. Na filtrze MCE umieszczonym od strony wlotu powietrza adsorbują się cząstki stałe. Na celulozowej wkładce z węglanem sodu znajdującym się na wylocie próbnika jest zatrzymywana frakcja gazowa związków fluoru.

Do wyizolowania frakcji wdychalnej i respirabilnej związków fluoru można stosować próbnik I.O.M. (*inhalable sampler*). Próbnik ten symuluje sposób, w jaki cząstki zawieszone w powietrzu są wdychane przez nos i usta. Próbnik podłączony do pompki pracującej z przepływem 2 l/min zatrzymuje cząstki wielkości poniżej 100 µm. Zastosowanie w próbniku I.O.M. wkładki z pianki poliuretanowej (MultiDust) oraz filtra daje możliwość wszechstronnego zastosowania próbnika do pobierania frakcji pyłu. Umieszczenie od strony wlotu próbnika wkładki MultiDust z pianki poliuretanowej (PUF) powoduje odcię-

cie frakcji respirabilnej, gromadzącej się na filtrze z tyłu kasy. Aerosol zatrzymany na PUF i filtrze stanowi frakcję wdychalną. Do pobierania frakcji fluorków stosuje się filtr MCE. Do wyodrębniania tylko frakcji respirabilnej można stosować również próbnik *parallel particle impactor* (PPI).

Fluorki w próbkach środowiskowych oznaczają się w postaci jonów fluorkowych (F<sup>-</sup>), po ich ekstrakcji z matrycy za pomocą wody lub innych ekstrahentów, np. roztworu wodorotlenku sodu i rozpuszczalników organicznych. Wybór metody zależy od celu badań i rodzaju matrycy próbki. Istnieje szereg dostępnych metod, począwszy od: grawimetrii przez spektrofotometrię, spektroskopię emisyjną, NMR, neutronową analizę aktywacyjną, potencjometrię, po elektroforezę i chromatografię jonową (*Bebeshoko, Karpov* 2012). Polskie Normy zalecające spektrofotometryczne metody oznaczania fluoru i jego związków, w tym również fluorków (PN-Z-04093 1974; PN-Z-04093 1982) zostały wycofane ze zbioru Polskich Norm i w związku z tym konieczne było opracowanie nowych metod do oznaczania tych związków w powietrzu na stanowiskach pracy i udostępnienie ich laboratoriom środowiskowym.

## USTALENIE WARUNKÓW OZNACZANIA FLUORKÓW W POWIETRZU

W próbkach środowiskowych do oznaczania nieorganicznych anionów najczęściej są stosowane metody spektrofotometryczne i elektrochemiczne. Konkurencyjną techniką do tych technik instrumentalnych jest chromatografia jonowa, szczególnie jeśli chodzi o selektywność i czułość (*Bruzzoniti* i in. 2011).

W celu ustalenia podstawowych warunków oznaczania chromatograficznego fluorków we frakcjach aerozoli w środowisku pracy we wstępnych badaniach zastosowano parametry metody chromatografii jonowej

na oznaczanie jonów nieorganicznych zalecane w aplikacji firmy Thermo Scientific oraz w metodzie EPA 300 (EPA, Revision 2.1.1993).

### Aparatura, odczynniki i materiały

Do analizy jonów fluorkowych stosowano: chromatograf Dionex ICS-500 wyposażony w automatyczny podajnik próbek Dionex AS-AP, supresor ASRS 4 mm i detektor konduktometryczny firmy Termo Scientific, miesza-

dło magnetyczne firmy Wigo oraz pH meter CP-551 firmy Elmtron.

Do pobierania próbek stosowano: próbnik I.O.M. (*inhalable sampler*) firmy SKC Inc, próbnik PPI firmy SKC, pianki poliuretanowe do próbnika I.O.M. PK/50 firmy SKC Inc, filtr celulozowy MCE 0,8  $\mu\text{m}/25$  mm firmy SKC Inc., filtr z włókna szklanego GFA 37 mm firmy Whatman, aspirator AP-8 firmy TWO-MET oraz pompkę ssącą firmy Gilair.

Stosowano następujące odczynniki i materiały: fluorek sodowy (NaF), chlorek potasowy (KCl), diwodorooortofosforan potasowy ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), bromek sodowy (NaBr), azotan sodowy ( $\text{NaNO}_3$ ), siarczan potasowy ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), węglan sodowy bezwodny ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), wodorowęglan sodowy ( $\text{NaHCO}_3$ ), octan sodowy ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), wodorotlenek sodu (NaOH), mrówczan amonu ( $\text{HCOONH}_4$ ), bromek *N*-cetylo-*N,N,N*-trietylenoamonu (CTAB), tetraboran disodowy uwodniony ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) firmy Merck, dodecylosiarczan sodowy (SDS) firmy POCh S.A. oraz dionex AS stężony koncentrat  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  firmy Termo Scientific.

### Ustalenie warunków pracy układu chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną

Do badań zastosowano nową kolumnę analityczną Dionex serii IonPac®AS22, która zastąpiła starszy model IonPac-AS4A (NIOSH 1994a) z przedkolumną Dionex IonPacAG22 (4 x 50 mm). Zastosowano kolumnę o długość 250 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm. Kolumna może pracować w zakresie pH 0 ÷ 14. Anionowymienna kolumna IonPac®AS22 została zaprojektowana do oznaczania anionów nieorganicznych o małej masie cząsteczkowej i organicznych kwasów. Jest zalecana do oznaczania, m.in.: chlorków, fluorków, bromków, octanów, azotynów, azotanów, fosforanów i siarczanów.

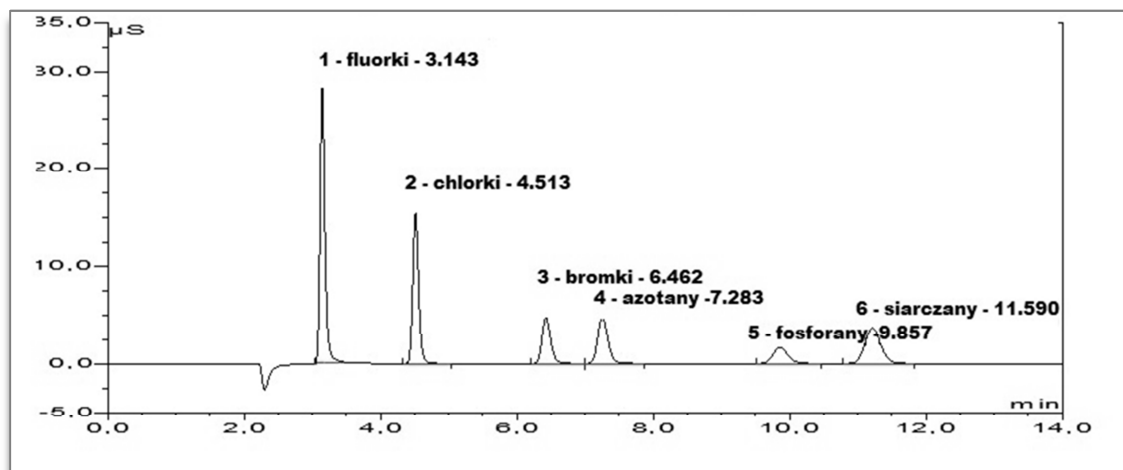
Fazą nośną zastosowaną w analizie jonów fluorkowych była mieszanina wodorowęglanu sodu oraz węglanu sodu ( $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), przygotowana z wzorca Dionex AS Eluent Concentrate. Pozostałe parametry pracy chromatografu jonowego przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.**  
**Warunki pracy chromatografu jonowego**

Parametry chromatografu	Ustalane warunki
Eluent	4,5 mM $\text{NaHCO}_3/1,4$ mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$
Przepływ fazy	izokratyczny: 1,2 ml/min
Temperatura kolumny	pokojowa
Detektor	konduktometryczny
Supresor	Dionex ASRS 300 4 mm
Natężenie prądu	31 mA
Objętość dozowanej próbki	50 $\mu\text{l}$

W takich warunkach możliwe było rozdzielanie jonów fluorkowych od innych jonów współwystępujących. Na rysunku 1.

przedstawiono chromatogram roztworu wzorcowego anionów otrzymany w zastosowanych warunkach pracy chromatografu jonowego.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego anionów nieorganicznych. Stężenie każdego jonu 5 µg/ml

### Ustalenie warunków pobierania próbek powietrza do oznaczania fluorków we frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu

W celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza do oznaczania fluorków zastosowano do wyodrębniania frakcji wdychalnej i respirabilnej próbnik typu I.O.M. z filtrem

celulozowym (MCE) i wkładką poliuretanową (PUF). Natomiast tylko do frakcji respirabilnej zastosowano próbnik typu PPI. Do pobrania odpowiedniej objętości powietrza zastosowano aspiratory o odpowiednich przepływach umożliwiających pobranie 1 ÷ 800 l powietrza. W tabeli 3. zestawiono warunki pobierania próbek powietrza w celu oznaczenia fluorków.

Tabela 3.

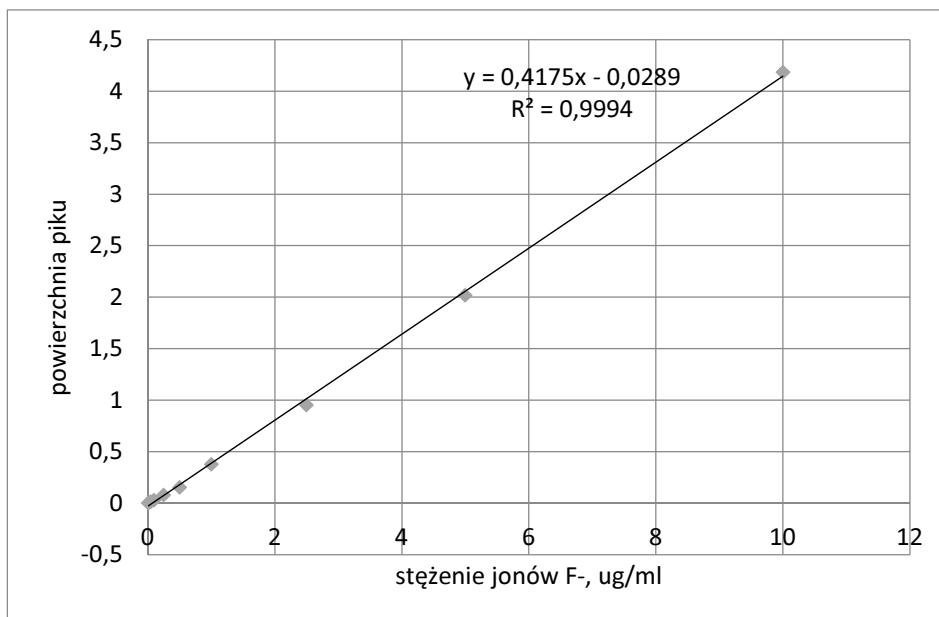
Warunki pobierania próbek powietrza w celu oznaczenia fluorków we frakcjach aerozolu

Rodzaj próbnika	Przepływ, l/min	Objętość pobieranego powietrza, l		Optymalna objętość pobieranego powietrza, l
		min.	maks.	
Próbnik PPI do frakcji respirabilnej	8	1	800	20
Próbnik I.O.M. do frakcji wdychalnej i całkowitej	2	1	800	20

### Ustalenie zakresu pomiarowego i badania kalibracyjne

W celu przeprowadzenia badań kalibracyjnych przygotowano trzy serie roztworów wzorcowych fluorków w zakresie stężeń: 0,01 ÷

10 µg/ml, co odpowiada stężeniom w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie 0,005 ÷ 5 mg/m<sup>3</sup> przy pobieraniu 20 l powietrza. Na rysunku 2. przedstawiono przykładowy wykres krzywej wzorcowej dla jonów fluorkowych.



Rys. 2. Przykładowy wykres krzywej wzorcowej dla jonów fluorkowych

W badanym zakresie stężeń uzyskano liniowy przebieg krzywej wzorcowej oraz współczynnik korelacji 0,999.

### Badanie precyzji

W celu wyznaczenia precyzji etapu analitycznego przygotowano, z niezależnych roztworów podstawowych, 3 serie roztworów wzorcowych o stężeniach jonów fluorkowych (F<sup>-</sup>) odpo-

wiednio: 0,025; 0,5; 5,0 µg/ml, po 8 roztworów każda. Następnie każdy z roztworów poddano 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 (tab. 4.).

Tabela 4.

Wyniki badania precyzji oznaczania jonów fluorkowych

I seria		II seria		III seria	
roztwór o stężeniu 0,025 mg/ml		roztwór o stężeniu 0,5 µg/ml		roztwór o stężeniu 5 µg/ml	
Średnia powierzchnia pików	0,0126	średnia powierzchnia pików	0,2070	średnia powierzchnia pików	2,8292
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	0,0004	odchylenie standardowe, <i>S</i>	0,0059	odchylenie standardowe <i>S</i>	0,0240
Współczynnik zmienności, <i>v</i> <sub>1</sub> , %	0,3200	współczynnik zmienności, <i>v</i> <sub>2</sub> , %	2,8500	współczynnik zmienności, <i>v</i> <sub>3</sub> , %	0,8500
Średnia precyzja			1,7270		
Średni współczynnik zmienności dla zakresu, <i>n</i> <sub>zakr.</sub> , %			5,2898		
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności, <i>v</i> <sub>c</sub> , %			5,2898		

### Ustalenie rozpuszczalnika do wymywania fluorków z filtrów i badanie odzysku

Badanie współczynnika odzysku prowadzono

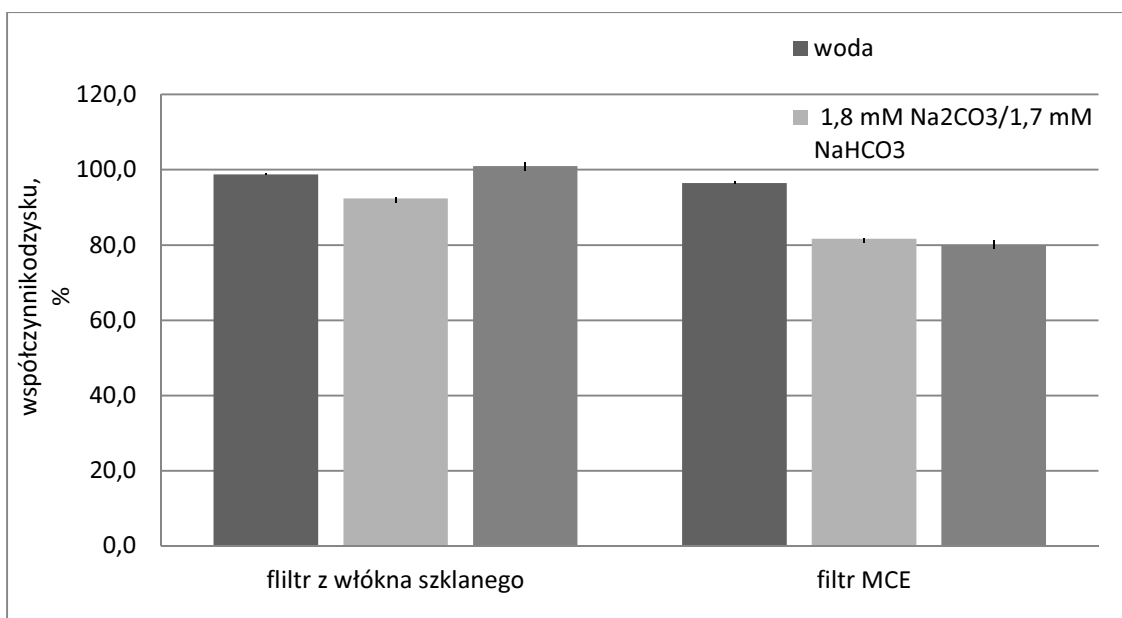
dla stosowanych w próbnikach materiałów używanych do izolowania frakcji aerozolu. Tak więc, sprawdzano odzysk fluorków z filtrów z włókna szklanego i z filtrów celulozowych (MCE) oraz pianki poliuretanowej (PUF).

W celu wymywania jonów fluorkowych z filtrów z włókna szklanego i z filtrów celulozowych (MCE) zastosowano do badań wodę dejonizowaną Milli Q oraz bufor węglanowy o stężeniu: 1,8 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1,7 mM  $\text{NaHCO}_3$  i 4,5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1,4 mM  $\text{NaHCO}_3$ .

Do 4 serii próbek polipropylenowych o pojemności 10 ml, po 6 prób każda seria, zawierających odpowiednio filtr z włókna szklanego lub filtry celulozowe MCE nanoszono po 5  $\mu\text{l}$  roztworu wzorca jonów fluorkowych o stężeniu 1 mg/ml. Próbkę pozostawiono do wyschnięcia, a następnie dodawano po 10 ml wody dejonizowanej. Probówki

zakręcano, wstrząsano i umieszczano we wrzącej łaźni wodnej na 10 min. Następnie roztwory z nad filtrów przesączało przez filtr strzykawkowy 0,45  $\mu\text{m}$  i poddawano analizie chromatograficznej. W ten sam sposób przygotowano kolejne serie pomiarowe do badania odzysku fluorków z filtrów, stosując do wymywania roztwory buforu: 1,8mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 1,7mM  $\text{NaHCO}_3$  oraz 4,5mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1,4mM  $\text{NaHCO}_3$ .

Średnie współczynniki odzysku dla jonów fluorkowych z filtrów z włókna szklanego oraz filtrów celulozowych MCE przy wymywaniu wodą i buforami przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Średnie współczynniki odzysku dla jonów fluorkowych z filtrów z włókna szklanego i filtrów celulozowych MCE

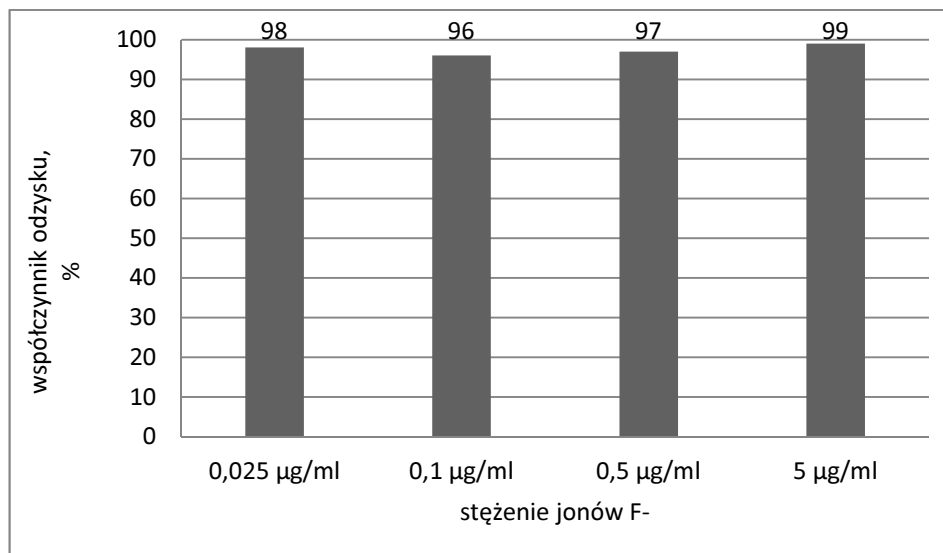
Jak wynika z przedstawionego histogramu (rys. 3.), do wymywania jonów fluorkowych z zastosowanych filtrów można zastosować wodę Milli Q. Przy wymywaniu wodą średni współczynnik odzysku jonów fluorkowych wynosił odpowiednio: 98,9 i 96,5 dla filtrów z włókna szklanego oraz filtrów celulozowych MCE. W celu wyznaczenia współczynnika odzysku, umieszczono w 4 seriach po 6 kolb polipropylenowych o pojemności 100 ml, filtry celulozowe (MCE) i dodano pipetą au-

tomatyczną po: 25; 100; 500 i 5000  $\mu\text{l}$  roztworu pośredniego o stężeniu 0,01 mg/ml jonów fluorkowych. W dodatkowej kolbie przygotowano próbkę kontrolną zawierającą czysty filtr. Następnie dodano po 10 ml wody destylowanej, wstrząsnęto i podano ekstrakcji ultradźwiękowej przez 30 min. Jednocześnie przygotowano po trzy serie roztworów porównawczych o stężeniach: 0,025; 0,1; 0,5 i 5  $\mu\text{g/ml}$ . Każdy z roztworów poddano analizie chromatograficznej. Na rysunku 4. przedstawiono średnie



współczynniki odzysku jonów fluorkowych z filtra celulozowego (MCE) dla 3 serii pomiarowych.

W taki sam sposób wyznaczono współczynnik odzysku fluorków z pianki poliuretanowej (PUF), który wynosił średnio 99%.



Rys. 4. Średnie współczynniki odzysku jonów fluorkowych z filtrów celulozowych MCE

### Parametry walidacyjne opracowanej metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami określonymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012E.

Do obliczenia wartości granicy wykrywalności (LOD) wykorzystano zależność:

$$LOD = \frac{3,3 \cdot s_o}{b},$$

gdzie:

$b$  – współczynnik nachylenia krzywej kalibracji,  
 $s_o$  – odchylenie standardowe.

W celu obliczenia odchylenia standardowego ( $s_o$ ) wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych przeprowadzono 10 niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji badanego analitu dla 3 niezależnie przygotowanych ślepych prób (próbka przygotowana w identyczny sposób jak próbka rzeczywista, bez analitu). Uzyskane dane walidacyjne podano w tabeli 5.

Tabela 5.  
Dane walidacyjne metody

Parametry metody	Jony fluorkowe
Zakres oznaczania	0,01 ÷ 10 µg/ml, co odpowiada 0,005 ÷ 5 mg/m <sup>3</sup> przy pobieraniu 20 l
Granica wykrywalności, LOD	8,0
Granica oznaczenia ilościowego, LOQ	24,0
Średnia wydajność współczynnika desorpcji/odzysku	0,962
Całkowita precyzja badania, $v_c$	5,29
Niepewność całkowita, $U_T$	11,54
Niepewność rozszerzona, $U$	23,08

### Sprawdzenie metody oznaczania jonów fluorkowych na certyfikowanym materiale pyłu środowiskowego

W celu sprawdzenia opracowanej metody wykonano serię oznaczeń na materiale certyfikowanym pyłu środowiskowego – *standard reference material*: 1648a *uraban particulate matter* (SRM 1648a).

Zgodnie z procedurą opisaną w artykule Talebi, Abedi (2005) fluorki zaadsorbowane na certyfikowanym pyłe wymywano wodą MilliQ z dodatkiem surfaktantów siarczanu dodecylosodowego (SDS) i bromku *N*-cetyl-*N,N,N*-trietylenoaminowego (CTAB). Przedstawione w artykule wyniki wskazywały, że wydajność ekstrakcji anionów z materiału certyfikowanego SRM 1648 zwiększała się wraz ze zwiększeniem stężenia SDS i CTAB. Jednak przy stężeniu 5 mM surfaktantu wydajność zaczynała spadać. Optymalnym stężeniem substancji powierzchniowo czynnej zastosowanej do ekstrakcji anionów nieorganicznych z cząstek stałych materiału certyfikowanego było stężenie 2,5 mM. W artykule Talebi, Abedi (2005) badano również wpływ

czasu ekstrakcji (10; 20; 25 i 30 min) na uwalnianie jonów nieorganicznych z materiału certyfikowanego. Optymalny czas ekstrakcji przy zastosowaniu ultradźwięków to 30 min. W pracy zastosowano więc stężenie 2,5 mM surfaktantu i 30 min jako czas ekstrakcji jonów nieorganicznych z cząstek stałych pyłu w materiale certyfikowanym SRM 1648a.

W celu obliczenia stężenia jonów fluorkowych oraz innych jonów współwystępujących w materiale certyfikowanym do 3 serii polipropylenowych probówek po 10 próbek każda odważono 10 mg SRM1648a i dodawano odpowiednio po: 10 ml 2,5 mM SDS (I seria); 2,5 mM CTAB (II seria); wody MilliQ (III seria). Probówki umieszczano w łaźni ultradźwiękowej na 30 min, po czym odwirowano w wirówce (3000 obrotów) przez 30 min i po przesączeniu przez filtr strzykawkowy poddawano analizie chromatograficznej. Zestawienie uzyskanych wyników stężeń jonów fluorkowych wyekstrahowanych z materiału certyfikowanego wodą, 2,5 mM SDS i 2,5 mM CTAB przedstawiono w tabeli 6.

**Tabela 6.**

**Wyniki średnich zawartości jonów fluorkowych w materiale certyfikowanym SRM 1648a oraz SRM 1648**

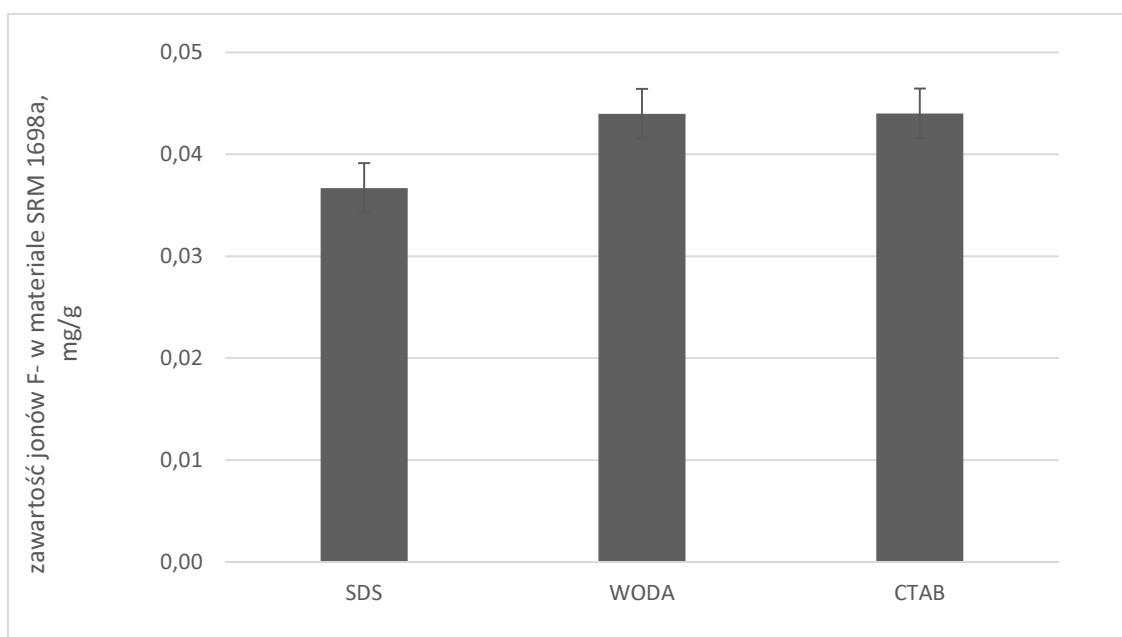
Oznaczenie jonów	CTAB	CTAB <sup>a</sup>	WODA MilliQ	Woda <sup>a</sup>	SDS	SDS <sup>a</sup>
F <sup>-</sup>	0,46±0,02	0,72±0,04	0,44±0,04	0,42±0,04	0,41±0,05	0,69±0,13
Cl <sup>-</sup>	2,86±0,31	5,89±0,42	2,89±0,31	4,09±0,23	5,15±0,56	7,04±0,31
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	176,5±15,2	153,67±5,86	175,5±15,8	154,40±2,14	196,5±17,6	163,02±4,99
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8,65±0,95	11,3±0,82	8,68 ± 0,95	11,19±0,19	9,05±0,99	11,69±0,23

<sup>a</sup> Dane z: Michalski, Lyko (2011).

W przypadku oznaczania fluorków dodatek środka powierzchniowo czynnego CTAB o stężeniu 2,5 mM nie wpływał na wynik oznaczania. Zastosowanie czystej wody MilliQ i 2,5 mM CTAB oraz 2,5 mM SDS w taki sam sposób wpływało na ekstrakcję jonów fluorkowych z materiału certyfikowanego. W

przypadku oznaczania innych jonów dodatek SDS miał wpływ na poprawę ekstrakcji i uzyskanie większych stężeń oznaczanych jonów w porównaniu do wyników po ekstrakcji tych jonów czystą wodą lub z dodatkiem CTBA. Zawartość jonów nieorganicznych w materiale certyfikowanym była zbliżona do wartości,

jakie uzyskali Michalski, Łyko (2011) dla materiału SRM 1648. Wyniki średnich stężeń jonów fluorkowych w materiale certyfikowanym przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Zawartość jonów fluorkowych F<sup>-</sup> w materiale certyfikowanym SRM 1648a

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Opracowano metodę oznaczania fluorków metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną w powietrzu środowiska pracy do oceny narażenia zawodowego. Do badań zastosowano kolumnę analityczną Dionex IonPac® AS22, z przedkolumną Dionex IonPac AG22 przeznaczoną do oznaczania jonów nieorganicznych. Fazą nośną zapewniającą najlepsze warunki rozdzielania chromatograficznego była mieszanina wodorowęglanu i węglanu sodu. Zaproponowane warunki rozdzielania chromatograficznego umożliwiły oznaczenie fluorków w obecności, m.in.: chlorków, bromków, octanów, azotynów, azotanów, fosforanów i siarczanów.

Do oznaczania fluorków występujących we frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu zastosowano próbniki typu I.O.M. *inhalable sampler* i impaktor frakcji respirabilnej oraz *parallel particle impactor* (PPI) z filtrem celulozowym (MCE). Sprawdzone i zoptymalizowano warunki ekstrakcji jonów fluorkowych z cząstek aerozolu z zastosowaniem różnych układów wymywających oraz na certyfikowanym materiale pyłu środowiskowego, a także sprawdzono wpływ dodatku środka powierzchniowo czynnego w przypadku ekstrakcji fluorków z cząstek. Dobre wyniki uzyskano przy zastosowaniu wody dejonizowanej. Współczynnik odzysku fluorków z filtra MCE wyniósł 98%.

Przeprowadzono walidację metody, ustalając: zakres pomiarowy 0,01÷10 µg/ml, liniowość, precyzję, współczynnik odzysku, granicę wykrywalności i oznaczalności oraz niepewność całkowitą i rozszerzoną. Oznaczalność metody jest na poziomie 0,005 mg/m<sup>3</sup> przy pobieraniu 20 l powietrza. Niepewność całkowita wynosi 11%, a niepewność rozszerzona 23%.

Do sprawdzenia metody wykorzystano standardowy materiał referencyjny (SRM) atmosferycznego pyłu zebranego w terenie

miejskim jako materiał o podobnej matrycy do pyłów środowiska pracy. W materiale certyfikowanym oznaczono zawartość jonów fluorkowych i jonów współwystępujących: chlorków, azotanów i siarczanów, na poziomie zbliżonym do danych przedstawionych w piśmiennictwie.

Zastosowana technika chromatografii jonowej do oznaczania fluorków jest konkurencyjna pod względem czułości i selektywności w stosunku do metod spektrofotometrycznych. Umożliwia selektywne oznaczanie fluorków w

wieloskładnikowych mieszaninach innych jonów nieorganicznych na niskich poziomach stężeń.

Metoda oznaczania fluorków jest selektywna i w oznaczaniu nie przeszkadzają jony: mrówczanów, octanów, chlorków, azotanów, bromków, azotanów, fosforanów i siarczanów. Może być wykorzystywana do badania rozkładu stężeń fluorków we frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu.

## PIŚMIENNICTWO

- Ambroziak A.* (2010) Techniki wytwarzania – spawanie. Wrocław, Laboratorium Politechniki Wrocławskiej.
- Bebeshoko G.I., Karpov Yu. A.* (2012) Determination of fluoride in inorganic substances (Overview). *Inorganic Materials* 15, 1335–1340.
- Bruzzoniti M.C., De Carlo R.M., Sarzanini C.* (2011) The challenging role of chromatography in environmental problems. *Chromatographia* (suppl. 1), 73, 15–28 EPA 300 Inorganic Anions by Ion Chromatography. Official Name: Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography.
- Jakubowski M.* (2008) Fluorki – w przeliczeniu na F. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3, 25–50.
- Matczak W., Przybyszewska-Stanisławska M.* (2004) Oznaczanie dymów i ich składników powstających podczas spawania drutami proszkowymi. *Medycyna Pracy* 55(6), 481–489.
- Matusiak J.* (2008) Zagrożenia zdrowia spawaczy podczas spawania stali nierdzewne. *Przegląd Spawalnictwa* 3, 3–10.
- Mazur M., Bogacki M., Oleniacz R.* (1998) Analiza źródeł emisji związków fluoru z procesach hutnictwa żelaza. *Ochrona Środowiska* 4(71), 27–32.
- Mazur M., Bogacki M., Oleniacz R.* (1996) Badanie emisji chlorowodoru i związków fluoru podczas spalania odpadów niebezpiecznych. *Ochrona Środowiska* 4(63), 21–24.
- Michalski R., Łyko A.* (2011) Oznaczanie nieorganicznych anionów. Wykorzystanie kolumn anionowych. *Laboratorium* 9, 70–74.
- Muller K., Faeh Ch., Diederich F.* (2007) Fluoride in pharmaceutical: looking Beyond intuition. *Science* 317(5846), 1881–1886.
- NIOSH, Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth ed. 8/15/94 NIOSH 7903 Acids, inorganic (1994a).
- NIOSH, Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth ed. 8/15/94 NIOSH 7906 Fluorides aerosols and gas, by IC (1994b.)
- Pakos R.* (2010) Ocena zanieczyszczeń środowiska pracy przy spawaniu drutami proszkowymi i samoosłonowymi. *Przegląd Spawalnictwa* 6, 4–10.
- PN-Z-04093-03:1982 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości fluoru i jego związków. Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa.
- PN-Z-04093-02:1974 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości fluoru i jego związków. Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa (1975).
- Rugg-Gunn A., Banóczy J.* (2013) Fluoride toothpastes and fluoride mouthrinses for home use. *Acta Medica Academica* 42(2), 168–178.
- Susheela A.K., Mondal N.K., Singh A.* (2013) Exposure to fluoride in smelter workers in a primary aluminum industry in India. *Int. J. Occup. Environ. Med.* 4, 61–72.
- Talebi S.M., Abedi M.* (2005) Determination of atmospheric concentrations of inorganic anions by ion chromatography following ultrasonic extraction. *Journal of Chromatography A*, 1094, 118–121.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU z 2014 r. poz. 817.

## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA FLUORKÓW W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ CHROMATOGRAFII JONOWYMIENNEJ

### 1. Zakres metody

Niniejsza procedura dotyczy oznaczania zawartości fluorków we frakcji wdychalnej i/lub respirabilnej aerozolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii jonowymiennej z detektorem konduktometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie związków fluoru, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w metodzie, wynosi  $0,005 \text{ mg/m}^3$ , przy pobraniu próbki powietrza o objętości 20 l.

### 2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszej metody są niezbędne następujące dokumenty:

- PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników
- PN-EN 481 Atmosfera miejsca pracy. Określenie składu ziarnowego dla pomiaru cząstek zawieszonych w powietrzu.

### 3. Zasada metody

Metoda polega na: wyodrębnieniu frakcji respirabilnej i wdychalnej fluorków zawartych w powietrzu z zastosowaniem odpowiednich próbników, ekstrakcji substancji z filtrów i pianki poliuretanowej wodą dejonizowaną i następnie analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

### 4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki do przygotowania eluentu,

roztworów wzorcowych, mycia szkła wodą dejonizowaną o przewodnictwie  $0,10 \text{ }\mu\text{S/cm}$ , zwaną w dalszej części procedury wodą oraz odczynniki wyłącznie spektralnie czyste i certyfikowane wzorce.

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ .

Nowe szkło przed użyciem należy umyć wodą, wygotować i wypłukać.

Naczynia z polipropylenu przed użyciem należy dokładnie umyć przez wielokrotne napełnianie wodą, moczenie przez 4 h i wypłukanie wodą.

Należy sprawdzić chromatograficznie czystość sprzętu wykonanego ze szkła i polipropylenu. Wymaga się, aby oznaczone stężenia jonów było mniejsze od przyjętej granicy oznaczalności.

Umyte i sprawdzone naczynia należy napełnić do pełna wodą, zamknąć i tak przechowywać. Przed użyciem naczynia należy opróżnić i przepłukać wodą. Aby zapobiec wtórnemu zanieczyszczeniu, nie należy stosować tych naczyń do mycia kwasów mineralnych ani detergentów. Naczyń należy używać tylko zgodnie z ich przeznaczeniem, tj. do tych samych mediów stosować zawsze te same naczynia.

Do przygotowania roztworów wzorcowych dla poszczególnych krzywych wzorcowych używać zawsze tych samych zestawów szkła tak przygotowanych, jak wcześniej opisano. Po wykonaniu krzywej wzorcowej szkło po roztworach wzorcowych należy umyć, napełnić wodą i tak przechowywać.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach, a następnie przekazywać do zakładów zajmujących się ich utylizacją.

#### 4.1. Eluent

Stosować eluent stężony o składzie: 0,45 mol/l węglanu sodu i 0,14 mol/l wodorowęglanu sodu.

#### 4.2. Eluent, roztwór o stężeniu 4,5 mmol/l węglanu sodu i 1,4 mmol/l wodorowęglanu sodu

Odmierzyć do kolby miarowej o pojemności 1000 ml, 10 ml eluentu wg punktu 4.1. i dopełnić do kreski wodą. Roztwór dobrze wymieszać i przenieść do pojemnika stanowiącego wyposażenie chromatografu. Roztwór jest trwały przez tydzień.

#### 4.3. Fluorek sodowy (NaF)

Stosować fluorek sodowy (NaF) o czystość cz.d.a.

#### 4.4. Wzorzec podstawowy anionów F<sup>-</sup>

Do zważonej kolby miarowej z polipropylenu o pojemności 100 ml odważyć odpowiednio 0,2210 g NaF, uzupełnić wodą Milli Q do kreski i dokładnie wymieszać. W tak przygotowanym roztworze stężenie anionu wynosi 1,0 mg/ml.

#### 4.5. Roztwór wzorcowy pośredni anionów F<sup>-</sup>

Odmierzyć do kolby miarowej z polipropylenu o pojemności 100 ml 1 ml roztworu wzorca podstawowego wg punktu 4.4. i dopełnić do kreski wodą. Stężenie jonów F<sup>-</sup> w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,01 mg/ml. Roztwór wzorcowy jest trwały przez 24 h.

#### 4.6. Roztwory wzorcowe robocze anionów F<sup>-</sup>

Do 10 kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5 i 5 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 4.5., następnie uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Stężenie jonów F<sup>-</sup> w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio około: 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5 i 10 µg/ml.

Roztorty należy przygotować bezpośrednio przed wykonywaniem krzywej kalibracji.

## 5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny.

### 5.1. Chromatograf jonowy

Chromatograf jonowy z detektorem konduktometrycznym z urządzeniem tłumiącym i elektronicznym integratorem lub oprogramowaniem komputerowym do sterowania aparatem i zbierania danych pomiarowych.

### 5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie jonów F<sup>2-</sup> w obecności innych nieorganicznych anionów i o zdolności rozdzielczej nie mniejszej niż R<sub>D</sub> ≥ 1,5, np. kolumna anionowa o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, np. Ion-PacAS22 z kolumną ochronną o długości 50 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, np. AG22.

### 5.3. Kolby

Stosować kolby miarowe klasy A o pojemności: 25; 50; 100 i 1000 ml.

### 5.4. Pojemniki polipropylenowe

Stosować pojemniki polipropylenowe do przechowywania roztworów wzorcowych.

### 5.5. Pipety

Stosować pipety jednomiarowe klasy A o pojemności: 2; 10; 5; 2; 1 i 0,2 ml.

### 5.6. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki o pojemności 50 µl.

### 5.7. Zestaw do filtracji

Stosować zestaw do filtracji roztworów z filtrami membranowymi o średnicy porów 0,45 µm.

### 5.8. Próbnik do pobierania próbek powietrza

Stosować dostępne w handlu próbniiki do wyodrębniania frakcji wdychalnej i respirabilnej z badanego powietrza. Próbniki te muszą zapewniać wyodrębnienie frakcji wdychalnej i respirabilnej aerozolu związków fluoru z badanego powietrza, zgodnie z konwencją podaną w normie PN-EN 481.

### 5.9. Filtry

Stosować filtry z metylocelulozy o średnicy porów 0,8 µm.

### 5.10. Pianka poliuretanowa

Stosować wkłady z pianki poliuretanowej.

### 5.11. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

## 6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez próbnik wg punktu 5.8. należy przepuścić do 20 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min lub innym, zgodnie z instrukcją stosowanego próbnika, za pomocą pompy ssącej wg punktu 5.11.

Pobrane próbki przechowywane w ekstatorku z żelazem krzemionkowym zachowują trwałość przez trzy dni.

## 7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział jonów F<sup>-</sup> od innych anionów nieorganicznych występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 5.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny pokojowa
- faza ruchoma 4,5 mmol/l węglanu sodu i 1,4 mmol/l wodorowęglanu sodu (wg punktu 4.2.)
- natężenie przepływu fazy ruchomej 1,2 ml/min
- detektor konduktometryczny z supresorem
- natężenie prądu 31 mA
- objętość wstrzykiwanej próbki 50 µl.

## 8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych anionów F<sup>-</sup> wg punktu 4.6. Z każdego roztworu wzorco-

wego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 10% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie jonów F<sup>-</sup> w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchni pików. Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

## 9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr i piankę poliuretanową z próbnika wg punktu 5.8. przenieść oddzielnie do kolb miarowych o pojemności 50 ml i dodać 10 ml wody. Jednocześnie przeprowadzić w identyczny sposób ekstrakcję nieużywanego filtra i nieużywanej pianki poliuretanowej w celu sporządzenia roztworu próbek ślepych. Następnie roztwory otrzymane po ekstrakcji z filtrów i pianek poliuretanowych badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatografów powierzchnie pików jonów F<sup>-</sup> według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 10% wartości średniej. Zawartość jonów F<sup>-</sup> w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej. W taki sam sposób wykonać oznaczanie jonów F<sup>-</sup> w roztworze uzyskanym po ekstrakcji nieużywanego filtra i pianki poliuretanowej. Roztwory do czasu analizy przechowywać w lodówce nie dłużej niż dwa dni.

## 10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na 6 filtrów wg punktu 5.9. nanieść po 100 µl roztworu pośredniego o stężeniu 0,01 mg/ml

jonów fluorkowych wg punktu 4.5. Sączi pozostawić w temperaturze pokojowej w eksykatorze na 24 h i postępować zgodnie z punktem 9. Z otrzymanych roztworów wykonać dwukrotny pomiar. Jednocześnie wykonać oznaczenie jonów  $F^-$  w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie po 100  $\mu$ l roztworu wg punktu 4.5. do kolby miarowej o pojemności 10 ml i dopełnienie wodą do kreski. Tak uzyskane roztwory należy badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. W identyczny sposób przeprowadzać wyznaczanie współczynnika odzysku, umieszczając w kolbach piankę poliuretanową zamiast filtrów. Współczynnik odzysku z filtrów i pianki poliuretanowej dla fluorków ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $P_d$  – średnia powierzchnia pików lub stężenie jonów  $F^-$  na chromatogramach roztworów znad filtra lub pianki poliuretanowej,
- $P_o$  – średnia powierzchnia pików lub stężenie jonów o czasie retencji jonów  $F^-$  na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- $P_p$  – średnia powierzchnia pików lub stężenie jonów  $F^-$  na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku fluorków z filtra lub pianki poliuretanowej ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ( $d$ ), którą należy uwzględnić przy obliczaniu wyników. Współczynniki odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów i pianki poliuretanowej.

## 11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie fluorków ( $X_w$ ) w badanym powie-

trzu we frakcji wdychalnej obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X_w = \frac{(c_1 - c_2)}{V \cdot \bar{d}} + \frac{(c_3 - c_4)}{V \cdot \bar{d}_1},$$

w którym:

- $c_1$  – stężenie jonów  $F^-$  w roztworze znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- $c_2$  – stężenie jonów  $F^-$  w roztworze znad filtra kontrolnego odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- $c_3$  – stężenie jonów  $F^-$  w roztworze znad pianki poliuretanowej odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- $c_4$  – stężenie jonów  $F^-$  w roztworze znad kontrolnej pianki poliuretanowej odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr i piankę poliuretanową, w litrach,
- $\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika odzysku z pianki poliuretanowej wyznaczona zgodnie z punktem 10.,
- $\bar{d}_1$  – średnia wartość współczynnika odzysku z pianki poliuretanowej wyznaczona zgodnie z punktem 10.

Stężenie fluorków ( $X_{resp.}$ ) w badanym powietrzu we frakcji respirabilnej obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X_{resp.} = \frac{(c_1 - c_2)}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- $c_1$  – stężenie jonów  $F^-$  w roztworze znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- $c_2$  – stężenie jonów  $F^-$  w roztworze znad filtra kontrolnego odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,



$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr i piankę poliuretanową, w litrach,

$\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika odzysku z pianki poliuretanowej wyznaczona zgodnie z punktem 10.

## 12. Protokół z badań

Protokół badań musi zawierać następujące informacje:

- powołanie się na niniejszą metodę
- wszystkie dane konieczne do pełnej identyfikacji próbki
- wyniki wyrażone w sposób podany w punkcie 11.
- wszystkie szczegóły, które nie zostały podane w niniejszej metodzie lub zostały pozostawione do wyboru, a także wszelkie czynniki, mogące wpłynąć na wyniki.

## PIŚMIENNCTWO

Więcek E. (2011) Kryteria zdrowotne pobierania próbek aerozoli w środowisku pracy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy nr 2(68), 5–21.

PN-EN 481:1998 Atmosfera miejsca pracy. Określanie składu ziarnowego dla pomiaru frakcji wymiarowych. Warszawa, PKN.