



Spaliny silników Diesla mierzone jako węgiel elementarny Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy^{1,2}

Diesel engine exhaust measured as elemental carbon
Determination in workplace air

MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA

<http://orcid.org/0000-0003-3319-3024>

e-mail: mapol@ciop.pl

MAŁGORZATA POŚNIAK

<https://orcid.org/0000-0003-1595-9663>

JOANNA KOWALSKA

<https://orcid.org/0000-0002-1431-3089>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS –

Streszczenie

W Polsce dotychczas nie było konieczności oznaczania stężenia węgla elementarnego (EC) w celu oceny narażenia inhalacyjnego pracowników, ponieważ polska wartość NDS jest ustalona dla frakcji respirabilnej spalin silników Diesla. Nie ma również żadnych danych dotyczących poziomu stężeń EC w powietrzu stanowisk pracy, a narażenie na ten niebezpieczny dla zdrowia czynnik dotyczy bardzo dużej populacji pracowników zatrudnionych m.in. w podziemnych wyrobiskach górniczych, jak również strażaków, kierowców tirów, autobusów, a także pracowników stacji obsługi samochodów (Szymańska i in. 2019). Wprowadzenie do Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r. wartości BOELV 0,05 mg/m³ dla spalin silników wysokoprężnych Diesla w środowisku pracy, mierzonych jako węgiel elementarny, wymaga dostosowania przepisów krajowych do tej wartości i opracowania metody oznaczania węgla elementarnego. Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania węgla elementarnego w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie 0,005 mg/m³. W wyniku badań opracowano metodę oznaczania węgla elementarnego w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem termo-optycznego analizatora z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego spaliny silnika Diesla przez filtr kwarcowy umieszczony w kasecie i analizie w odpowiednim programie temperaturowym. Uzyskano oznaczalność EC 0,0041 mg/m³. Całkowita precyzja badania wynosiła 5,3%, względna niepewność całkowita

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr II.PB.04 pt.: „Rozpoznanie zagrożeń węglem elementarnym w zakładach stosujących maszyny i urządzenia z silnikami wysokoprężnymi”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

² Weryfikacja metody „Spaliny emitowane z silników Diesla, mierzone jako węgiel elementarny. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy” opublikowanej w kwartalniku *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 2020, 4(106), 143–163 – uściślenie zapisu procedury analitycznej oznaczania spalin silnika Diesla jako węgla elementarnego w powietrzu na stanowiskach pracy.

11,6%, a niepewność rozszerzona 23,2%. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: węgiel elementarny, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, spaliny silników Diesla, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

In Poland, until now it has not been necessary to determine the elemental carbon (EC) concentrations because Polish NDS values are set for a respirable fraction of diesel exhausts. No data on the level of EC concentrations in workplace air are available although the exposure to this hazardous factor concerns a large population of workers. The exposure concerns people working in underground mines and tunneling, firefighters, lorry and bus drivers, and car service station workers. The introduction of 0.05 mg/m³ BOELV value for diesel exhaust gases in working environment, measured as elemental carbon into the Directive 2019/130 of the European Parliament, requires the adjustment of the national legislation. The aim of the study was to develop a method for determining EC in workplace air at the level of 0.005 mg/m³. As a result, a method for determination EC in workplace air using a thermo-optical analyzer with a flame ionization detector was developed. The method consists in passing the tested air containing diesel exhaust gases through a quartz filter placed in a cassette and its analysis in an appropriate temperature program. An EC determination of 0.0041 mg/m³ was obtained. The total accuracy of the method was 5.3%, a relative total uncertainty was 11.6% and an expanded uncertainty was 23.2%. This article discusses problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: elemental carbon, determination method, workplace air, Diesel engine emissions, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Na całkowitą materię węglową w powietrzu (TC – *Total Carbon*) składają się tysiące związków węgla. Oprócz tego, że tworzy związki organiczne (OC – *Organic Carbon*), węgiel w powietrzu występuje także jako:

- węgiel elementarny (EC – *Elemental Carbon*),
- węgiel nieorganiczny (CC – *Carbonated Carbon*), (Wang i in. 2019).

Spaliny emitowane z silników wysokoprężnych Diesla są to mieszaniny produktów niecałkowitego spalania oleju napędowego i silnikowego, a także zawartych w nich dodatków i zanieczyszczeń. Węgiel pierwiastkowy, czyli węgiel elementarny (EC), jest głównym składnikiem frakcji stałej spalin. Ponad 90% cząstek emitowanych z silników ma średnicę mniejszą niż 1 µm (Chernyshev i in. 2018). Cząstki EC i zaadsorbowane na nich substancje o udowodnionym działaniu rakotwórczym, m.in.: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i ich nitrowe pochodne, formaldehyd, benzen i nitrobenzen, a także substancje o działaniu toksycznym: toluen, ksyleny, acetaldehyd, odpowiadają za szkodliwe

działanie spalin. Fazę gazową spalin stanowią tlenki azotu, węgla i siarki oraz lotne węglowodory aromatyczne i ich chloropochodne.

Trudno jest przewidzieć pełne działanie toksyczne spalin ze względu na złożoność ich składu oraz systemów biologicznych, na które oddziałują. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) uznała mieszaninę spalin silnika Diesla za rakotwórczą dla ludzi – Grupa 1 (IARC 2014) oraz stwierdziła, że choć w spalinach z nowszych typów silników Diesla ilość cząstek i substancji chemicznych jest mniejsza, jednak nie wiadomo jeszcze, jaki to może mieć wpływ na zdrowie pracowników.

Węgiel elementarny oprócz działania szkodliwego na człowieka ma również szkodliwe działanie na środowisko naturalne (Fang i in. 2018; Hussein i in. 2019). EC ma silną chłonność promieniowania słonecznego i jest uważany za najważniejszy cząstkowy element globalnego ocieplenia, podczas gdy węgiel organiczny jest głównie ośrodkiem rozpraszającym i wywiera negatywny wpływ na klimat (Houghton i in. 2001). Na uwagę zasługuje fakt bardzo dużej absorpcji światła

widzialnego przez cząstki EC. Kraje o wysokim poziomie zużycia węgla i paliw płynnych (Cao i in. 2006; Junker, Lioussse 2008) są głównym źródłem aerozolu węglowego. Wysokie stężenia aerozolu węglowego w wielu krajach zostało uznane za ważny czynnik regionalnych zmian klimatu, tworzenia się zamglenia w miastach, wpływu na uprawę roślin i niekorzystnych skutków zdrowotnych (Chameides i in. 1999; Menon i in. 2002; Ramanathan i in. 2001; Seposo i in. 2019).

Szczegółowe dane dotyczące działania toksycznego spalin emitowanych z silników Diesla podano w dokumentacji proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego (Szymańska i in. 2019).

Praca w narażeniu na spaliny emitowane z silników Diesla została dopisana, jako proces, w którym dochodzi do uwalniania substancji o działaniu rakotwórczym, do załącznika I dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r. zmieniającej dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy. Natomiast wartość dopuszczalnego stężenia w powietrzu na stanowiskach pracy (BOELV) ustalona na poziomie $0,05 \text{ mg/m}^3$, mierzona jako węgiel elementarny, została wprowadzona do załącznika III tej dyrektywy. Wartość dopuszczalna będzie miała zastosowanie od 21 lutego 2023 r., a dla górnictwa podziemnego i budownictwa tuneli wartość dopuszczalna będzie obowiązywać od 21 lutego 2026 r.

W preambule do tej dyrektywy w pkt. 16. podano, że „istnieją wystarczające dowody na rakotwórczość spalin emitowanych z silników Diesla powstających w wyniku spalania oleju napędowego w silnikach o zapłonie samoczynnym. Spaliny te powstają w wyniku procesów, dlatego nie podlegają klasyfikacji zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008”.

Postanowienia powyższej dyrektywy będą wdrożone do polskiego ustawodawstwa po opublikowaniu metody oznaczania stężeń węgla elementarnego, który jest wskaźnikiem narażenia na spaliny silników Diesla.

W Polsce dotychczas nie było konieczności oznaczania stężenia węgla elementarnego w celu oceny narażenia pracowników z uwagi na fakt, że polska wartość NDS jest ustalona dla frakcji

respirabilnej spalin silnika Diesla (Rozporządzenie MRPiPS 2018). W związku z tym nie ma żadnych danych dotyczących poziomu stężeń EC w powietrzu na stanowiskach pracy, a narażenie na ten niebezpieczny dla zdrowia czynnik dotyczy bardzo dużej populacji pracowników zatrudnionych w podziemnych wyrobiskach górniczych i przy drażeniu tuneli oraz pracowników obsługi maszyn i urządzeń nieporuszających się po drogach publicznych, jak również strażaków, kierowców tirów, autobusów komunikacji miejskiej i dalekobieżnej, a także pracowników stacji obsługi samochodów.

Pomiar węgla elementarnego w powietrzu od dawna stanowi problem, ponieważ jego właściwości fizyczne i morfologiczne są złożone i zmienne. Do oznaczania stężeń EC na stanowiskach pracowników narażonych na spaliny Diesla wykorzystuje się metodę z zastosowaniem analizatora termo-optycznego SUNLAB aerozoli węglowodnorodnych (Brown i in. 2019). Metoda ta umożliwia selektywne oznaczanie stężeń węgla elementarnego w obecności lotnych i trudno lotnych związków organicznych oraz nieorganicznych zawierających węgiel (węglany). Jest również metodą zalecaną przez NIOSH do oznaczania węgla elementarnego w spalinach Diesla oraz w powietrzu atmosferycznym (Birch, Cary 1996; NIOSH 2003).

Zastosowanie analizatora termo-optycznego do pomiaru węgla organicznego (OC) i węgla elementarnego (EC) wymaga opracowania odpowiednich protokołów termicznych. Najczęściej stosowane protokoły termiczne obejmują protokoły z korekcją współczynnika przepuszczalności światła lub współczynnika odbicia dla procesu zwęglania i są to:

- Interagency Monitoring of Protected Visual Environments (IMPROVE), (Chow 1993),
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), (Birch, Cary 1996),
- European Supersites for Atmospheric Aerosol Research (EUSAAR), (Cavalli i in. 2010).

Wszystkie protokoły emisji termicznej dają wyniki porównywalne dla stężeń węgla całkowitego (TC), ale różnią się znacznie w odniesieniu do stężenia OC i zwłaszcza stężenia EC. Protokoły termiczne takie jak IMPROVE_A i EUSAAR_2 zazwyczaj klasyfikują więcej węgla jako EC

w porównaniu z protokołami NIOSH, podczas gdy korekcja zwęglania na podstawie transmitancji zwykle prowadzi do mniejszych wartości EC w porównaniu ze współczynnikiem odbicia.

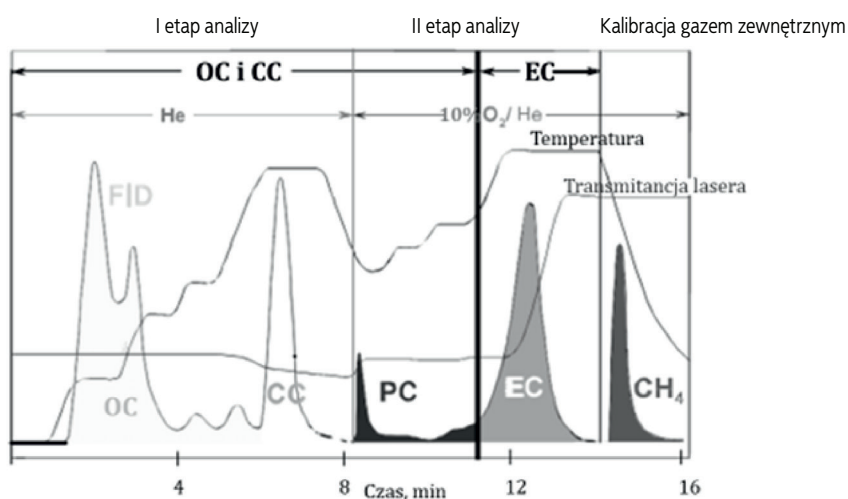
W analizach termo-optycznych materiał węglowy w cząsteczkach aerozolu osadzonych na filtrze z włókien kwarcowych jest desorbowany termicznie zgodnie z określonym protokołem temperaturowym najpierw w atmosferze obojętnej (He), a następnie w atmosferze utleniającej (He/O₂). Idealnie byłoby, gdyby cały OC desorbował w strumieniu gazu obojętne, podczas gdy EC paliłby się w atmosferze utleniającej w wysokiej temperaturze. W rzeczywistości jednak niestabilne termicznie związki organiczne ulegają pirolizie w trybie He, tworząc węgiel pirolityczny (PC), który następnie zwykle desorbuje z filtra w atmosferze utleniającej jak naturalny EC. Błędne obliczenie tworzenia PC może bardzo znacząco wpłynąć na różnice między OC a EC (Schauer i in. 2003; Schmid i in. 2001). Aby skorygować efekt pirolizy, właściwości optyczne próbki są monitorowane przed analizą i w jej trakcie przy użyciu wiązki laserowej. Ponieważ PC absorbuje światło lasera, transmisja światła i współczynnik odbicia maleją, podczas gdy OC się zwęglą. Kiedy PC i EC są uwalniane z filtra w trybie He/O₂, transmisja i współczynnik odbicia ponownie się zwiększają, a punkt, w którym transmisja i współczynnik odbicia osiągają wartość sprzed pirolizy, jest wykorzystywany do rozróżnienia OC i EC (punkt rozdzielenia), (ryc. 1).

Ważnym etapem oznaczania stężeń EC w powietrzu w celu oceny narażenia zawodowego pracowników na rakotwórcze spaliny Diesla jest pobieranie próbek powietrza. Zgodnie z zaleceniami metody NIOSH 5040 do wyodrębniania cząstek aerozolu emitowanego do powietrza w spalinach silnika Diesla zalecane jest stosowanie następujących próbników:

- jednorazowych kaset cząstek stałych do silników wysokoprężnych (DMP prod. SKC Inc.) z impaktorem dla cząstek $\geq 1 \mu\text{m}$ lub
- otwartych kaset bez impaktora.

Gdy próbki pobiera się w środowisku, w którym występują większe cząstki, które mogłyby zatkać próbnik kasetowy lub próbnik kasetowy z impaktorem (DMP), zalecane jest podłączenie dodatkowo do próbnika cyklonu jednowymiarowego GS-1 (Lee i in. 2018; McCartney, Cantrell 1992; NIOSH 2003).

Jednorazowe kasety DPM są przeznaczone do pobierania próbek w atmosferach, w których konieczne jest oddzielenie cząstek spalin diesla od innych respirabilnych pyłów (takich jak pył węglowy). Kasety DPM są zabezpieczone w celu zapewnienia szczelności próbki. Opływowa kaseeta z tworzywa sztucznego zawiera impaktor, pod którym znajdują się dwa filtry kwarcowe. Impaktor ekranuje cząstki respirabilne $\geq 1,0 \mu\text{m}$. Cząstki mniejsze niż $1,0 \mu\text{m}$ są zbierane na pierwszym filtrze. Drugi służy jako filtr zerowy do korekcji absorbowanego węgla organicznego.



Rycina 1. Termogram dla próbki filtra zawierającej węgiel organiczny (OC), nieorganiczny (CC) i elementarny (EC). PC to pirolitycznie generowany węgiel. Pikiem końcowym jest pik kalibracyjny metanu

Figure 1. Thermogram for a filter sample containing organic carbon (OC), inorganic (CC) and elemental (EC). PC is the pyrolytically generated carbon. The final peak is the methane calibration peak

Próbniki kasetowe bez impaktora z filtrem kwarcowym, mogą być stosowane do pobierania cząstek stałych z silników wysokoprężnych w środowiskach, gdzie nie ma potrzeby różnicowania cząstek spalin diesla od innych cząstek respirabilnych, takich jak pył węglowy. Każda kasetka zawiera określony filtr kwarcowy oraz celulozową podkładkę podtrzymującą.

Do pobierania próbek powietrza do badań za pomocą wyżej wymienionych próbników zalecane jest stosowanie aspiratorów o przepływie powietrza 2 l/min.

W literaturze opisano również inne metody oznaczania EC i OC, ale alternatywna aparatura nie jest obecnie dostępna na rynku (Martins i in. 1998; Ohta i in. 1998; Okugaki i in. 2009).

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania węgla elementarnego w powietrzu na stanowiskach pracy umożliwiającej oznaczenie stężenia EC w zakresie od 1/10 zaproponowanej wartości BOELV, tj. na poziomie 0,005 mg/m³. Metoda ta będzie wykorzystywana do oceny narażenia zawodowego związanego ze spalinami emitowanymi z silników Diesla.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Metoda badań

Do oznaczania węgla elementarnego w próbkach powietrza pobieranych w środowisku pracy, gdzie emitowane są spaliny z silników Diesla, zastosowano analizator termo-optyczny z detekcją płomieniowo-jonizacyjną oraz protokół temperatury NIOSH.

Aparatura i sprzęt pomocniczy

W badaniach zastosowano analizator termo-optyczny z detekcją płomieniowo-jonizacyjną – Analizator LAB, OC/EC, Model 5L, wersja termiczno-optyczna z wykorzystaniem transmitancji (TO-T), produkcji firmy Sunset, USA oraz komputer współpracujący z analizatorem i oprogramowaniem do analizy i obróbki danych.

Do pobierania i przygotowania próbek powietrza do badań stosowano:

- aspirator AirChek o przepływie 2 l/min (SKC Inc., USA),
- próbki z filtrem kwarcowym (SKC Inc., USA).

Do oczyszczania filtrów stosowano piec do wypalania ceramiki umożliwiający pracę w zakresie temperatur 30 ÷ 3 000 °C (Nabertherm, Niemcy).

Filtry kwarcowe przechowywano w eksykatorze szafkowym serii EKS (WSL, Polska).

Odczynniki i materiały

Do analizatora termo-optycznego zastosowano następujące gazy (Linde Gaz, Polska):

Gaz	Zastosowanie
Hel ultraczysty (99,999%)	gaz nośny
Wodór (99,995%)	gaz palny (FID)
Powietrze ultra czyste (zero air), (niski udział węglowodorów)	gaz palny (FID)
Mieszanina Hel/Tlen (10% O ₂ ; w równowadze z He ultraczystym)	gaz nośny utleniający do EC
Mieszanina Hel/Metan (5,0% CH ₄ w równowadze z He ultraczystym)	gaz zewnętrzny do kalibracji

W celu kalibracji metody zastosowano sacharozę (100% cukier trzcinowy), roztwór o stężeniu 3,68 µg C/µl (Sunset Laboratory Inc.), która jest w tym przypadku wykorzystywana jako wzorcowe źródło węgla, oraz wodę o wysokiej czystości uzyskaną z aparatu Milli-Q (Millipore, USA). W przypadku przygotowywania świeżego roztworu sacharozy jako wzorca węgla do kalibracji do kolby miarowej o pojemności 250 ml należy odważyć około 2 g cukru trzcinowego, uzupełnić wodą Milli-Q, a końcowe dokładne stężenie węgla w tak

przygotowanym roztworze sacharozy obliczyć na podstawie poniższego wzoru:

$$\frac{\mu\text{g C}}{\mu\text{l}} = \frac{\text{masa sacharozy [g]} \cdot 0,42106}{\text{objętość kolby [l]}}$$

Wzór ten wynika z następujących przeliczeń:

$$\text{Masa sacharozy (g)} \cdot \frac{12 \cdot \text{C}}{1 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \text{Masa węgla (g)}$$

$$\text{Masa sacharozy (g)} \cdot \frac{12 \cdot 12,0107 \text{ g/mol C}}{1 \cdot 342,2965 \text{ g/mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \text{Masa węgla (g)}$$

$$\text{Masa sacharozy (g)} \cdot 0,42106 = \text{Masa węgla (g)}$$

$$\frac{\text{Masa węgla (g)}}{\text{Objętość kolby (l)}} = \text{g C/l} = \mu\text{g C}/\mu\text{l roztworu}$$

Do oznaczania EC wykorzystywano filtry kwarcowe ultraczyste PallFlex (PALL Life Sciences, USA) o średnicy 37 mm, wstępnie oczyszczone przez wygrzewanie 2 ÷ 3 h w piecu (Nabertherm, Niemcy) w temperaturze około 800 °C. Ponadto stosowano: wykalibrowany do rozmiaru 1,5 cm² przycinak do filtrów (Sunset Laboratory Inc., USA) strzykawkę o pojemności 10 μl (Hamilton, USA), mikropipetę automatyczną o zakresie 0,1 ÷ 1 μl (Brand, USA), podstawkę z igłą do suszenia filtrów (Sunset Laboratory Inc., USA) oraz folię aluminiową.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ustalenie protokołu temperaturowego do badań

W tabeli 1 przedstawiono specyfikacje analityczne najczęściej stosowanych protokołów temperatury (jednostki podane są w μg C/cm² filtra).

Ze względu na to, że opracowana metoda ma służyć oznaczaniu węgla elementarnego (EC) emitowanego do powietrza w spalinach silników Diesla, zdecydowano zastosować protokół temperaturowy NIOSH przeznaczony dla tej analizy i charakteryzujący się najwyższą temperaturą na etapie analizy EC (ryc. 1).

Protokół temperaturowy ustalony na podstawie wytycznych NIOSH 5040 odnośnie do temperatury

i czasu przyrostu temperatury na kolejnych etapach analizy węgla podano w tabeli 2.

Kalibracja węgla

Oprogramowanie analizatora OC/EC wykorzystuje do obliczeń parametr zwany stałą kalibracji. Jest to wartość specyficzna dla każdego przyrządu, którą definiuje się jako całkowitą masę węgla w mikrogramach w pętli kalibracyjnej przyrządu. Wewnątrz przyrządu znajduje się pętla kalibracyjna zawierająca stałą objętość gazu kalibracyjnego – metanu (ryc. 2). Każdy przyrząd ma pętlę wzorcową o unikalnej długości i objętości.

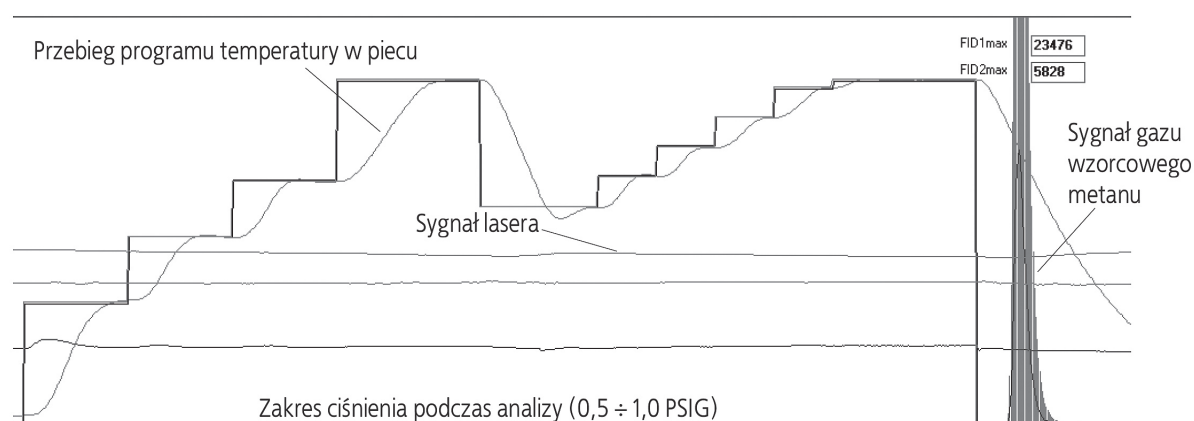
Tabela 1. Specyfikacje analityczne najczęściej stosowanych protokołów temperatury

Table 1. Analytical specifications of the most commonly used temperature protocols

Protokół	Typ badanego aerozolu	Zakres badań, μg C/cm ²	Limit detekcji, μg C/cm ²	Dokładność, %	Precyzja, μg C/cm ²
NIOSH 5040	cząstki diesla	0,7 ÷ 70	0,15	16,7	0,13 dla obciążenia 0,67 μg C/cm ² 0,007 dla obciążenia 6,67 ÷ 48 μg C/cm ²
IMPROVE_A	sieć IMPROVE	0,2 ÷ 750	0,2	< 10 (TC)	0,5 dla obciążenia <10 μg C/cm ² 0,03 dla obciążenia >10 μg C/cm ²
EUSAAR_2	sieć EMEP	5 ÷ 62	–	2 ÷ 7 niepewność dla EC	–

Tabela 2. Protokół temperaturowy ustalony na podstawie wytycznych NIOSH 5040
Table 2. Temperature protocol established based on NIOSH 5040 guidelines

Gaz	Czas przyrostu temperatury, s	Temperatura, °C
He	10	otoczenia
He	60	315
He	60	475
He	60	615
He	90	870
He	45	550
He/O ₂	45	625
He/O ₂	45	700
He/O ₂	45	775
He/O ₂	45	850
He/O ₂	120	910
Gaz kalibracyjny + He/O ₂	120	0



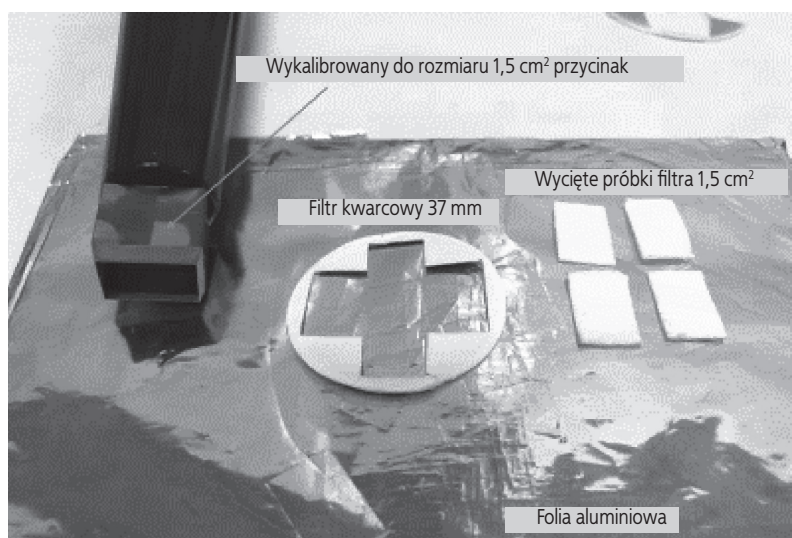
Rycina 2. Podgląd analizy podczas oznaczania próbki zerowej
Figure 2. Analysis preview during determination of a blank sample

Ostateczna wartość stałej kalibracji zależy od stężenia gazu i od długości pętli. Podczas fazy kalibracji do komory pieca wtryskiwana jest stała objętość gazu zawierającego znaną ilość węgla. Detektor mierzy jego stężenie, a następnie porównuje wartość z nieznaną ilością węgla, który został uwolniony termicznie z filtra kwarcowego. Stałą kalibracji należy sprawdzać co najmniej raz w tygodniu przez pomiar na wybranym poziomie stężenia roztworu sacharozy (wzorca) oraz zawsze wielopunktowo po zainstalowaniu nowej butli z gazem kalibracyjnym lub jakiegokolwiek innej zmianie w aparaturze.

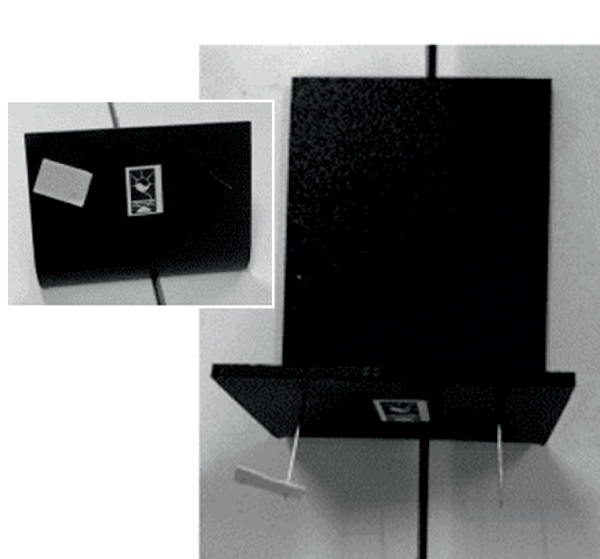
Przygotowanie filtrów do badań

Przed użyciem filtry kwarcowe o średnicy 37 mm wygrzewano przez 2 ÷ 3 h w piecu w temperaturze około 800 °C, a następnie przechowywano w ekssykatorze.

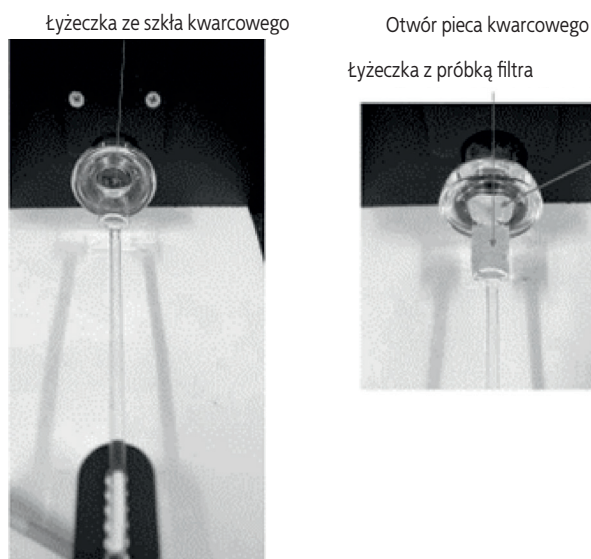
Przed przystąpieniem do analizy z filtrów o średnicy 37 mm za pomocą wykalibrowanego wycinaka wycinano 3 ÷ 4 próbki o powierzchni 1,5 cm². W tym celu z folii aluminiowej układano kilka powierzchni, na nich układano filtr i wycinakiem wycinano próbkę. Warstwy folii aluminiowej zapobiegają uszkodzeniu ostrza wycinaka (ryc. 3).



Rycina 3. Wycięte próbki filtrów
Figure 3. Cut-out filter samples



Rycina 4. Suszenie próbek filtra
Figure 4. Drying of filter samples



Rycina 5. Próbkę filtra umieszczaną na łyżeczce ze szkła kwarcowego przed wprowadzeniem do pieca analizatora
Figure 5. Filter sample placed on quartz glass spoon before inserted into the analyser oven

Procedura sprawdzania i wyznaczania stałej kalibracji

W celu wyznaczenia wielopunktowej kalibracji i stałej kalibracji przygotowano serię 10 próbek filtrów o powierzchni 1,5 cm² każdy, na które naniesiono za pomocą mikropipety kolejno: 0; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 15 i 20 µl roztworu wzorcowego sacharozy (3,68 µg C/µl). Uzyskano w ten sposób próbki o zawartości: 0; 0,46; 0,92; 1,84; 3,68; 9,20; 17,4; 36,8; 55,2 i 73,6 µg C. Dla każdego stężenia wykonano po 3 powtórzenia. Filtry przed zastosowaniem w badaniach

były wypalane w piecu w temperaturze około 800 °C. Po naniesieniu odpowiedniej objętości roztworu filtr suszono na podstawie z igłą (ryc. 4).

Czas suszenia każdego filtra powinien być taki sam i wynosić 15 min. Następnie próbki filtrów umieszczano za pomocą szczyptic na łyżeczce ze szkła kwarcowego i wprowadzano do pieca analizatora (ryc. 5).

Stosując protokół temperaturowy podany w tabeli 2, analizowano każdy filtr, umieszczając go w piecu kwarcowym analizatora OC/EC. Czas trwania analizy to około 20 min.

Po zakończeniu analizy odczytywano wynik węgla całkowitego (*Total Carbon* – TC) uzyskany za pomocą oprogramowania do obliczeń. Zapisywano zmierzone stężenia TC dla każdej badanej próby. Stężenia OC, CC i EC są obliczane automatycznie i podawane wraz z niepewnością pomiaru (ryc. 6).

Następnie za pomocą arkusza kalkulacyjnego np. Microsoft Excel wykreślono zależność zmierzonej zawartości węgla TC od zawartości węgla w próbkach

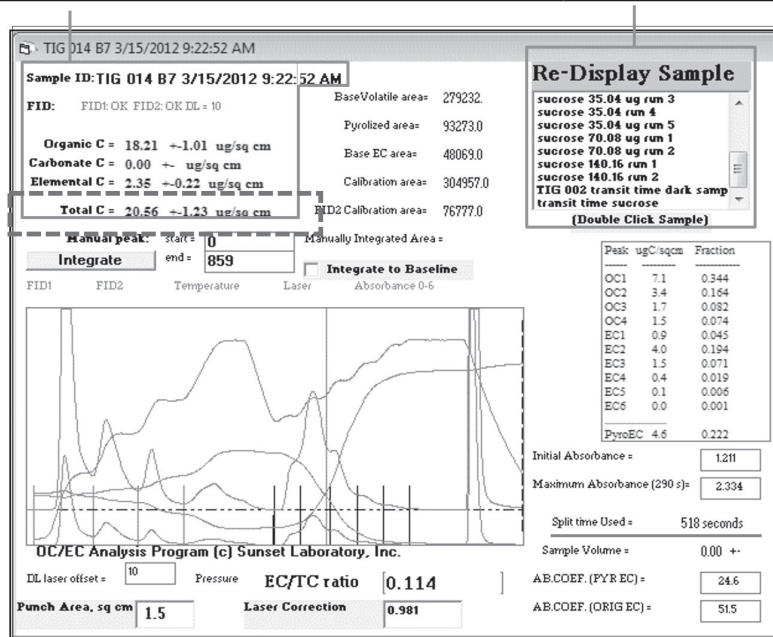
wzorcowych oraz wyznaczono współczynnik korekcji (*A*), czyli współczynnik kierunkowy otrzymanej krzywej. Wyniki kalibracji przedstawiono w tabeli 3, a na rycinie 7 wykres zależności zawartości węgla TC od zawartości węgla w próbkach wzorcowych sacharozy. W celu otrzymania nowej stałej kalibracji stary współczynnik kalibracji, tj. obowiązujący w czasie poprzedzającym bieżącą kalibrację, podzielono przez średni współczynnik korekcji (*A*).

Identyfikator próbki, data i godzina analizy.

Sygnaly FID1 i FID2 to „OK”, co oznacza, że nie wyszły poza skalę.

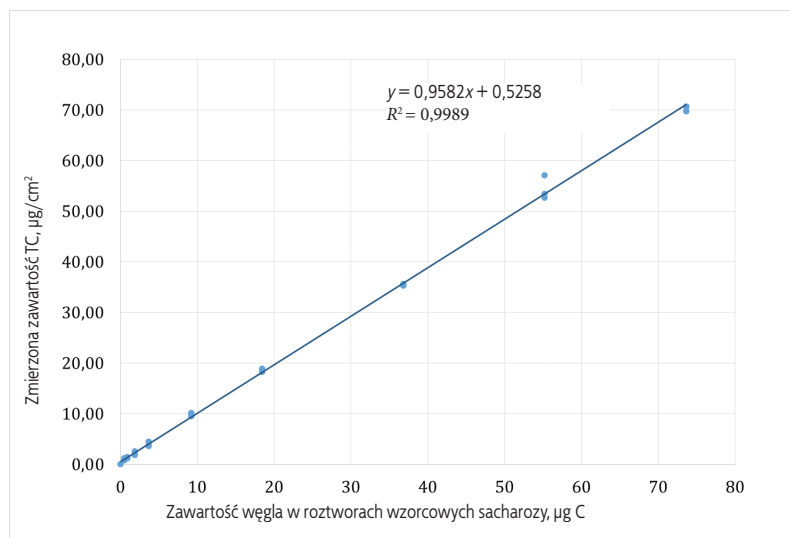
Poniżej znajdują się wyniki dla OC, EC i TC wraz z niepewnością dla każdego z nich.

Podgląd poprzednich wyników dla analizowanych próbek



Rycina 6. Okno programu obliczeniowego

Figure 6. Calculation programme window



Rycina 7. Wykres zależności zmierzonej zawartości węgla TC od zawartości węgla w próbkach wzorcowych sacharozy

Figure 7. Dependence graph of measured carbon content TC on the carbon content in sucrose standard samples

Tabela 3. Wyniki do wyznaczenia stałej kalibracji i krzywej kalibracji w protokole NIOSH
Table 3. Results for the determination of the calibration constant and calibration curve in the NIOSH protocol

Stężenie sacharozy w przeliczeniu na węgiel, $\mu\text{g C}/\mu\text{l}$		3,680
Stary współczynnik kalibracji		19,409
Objętość nanoszonego wzorca, μl	Zawartość węgla w próbkach wzorcowych, $\mu\text{g C}$	Zmierzone zawartości węgla całkowitego TC, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Wyniki dla czystego filtra	0	-0,02
Wyniki dla czystego filtra	0	-0,01
Wyniki dla czystego filtra	0	0,00
0,125	0,46	1,15
0,125	0,46	0,88
0,125	0,46	0,73
0,25	0,92	1,39
0,25	0,92	1,24
0,25	0,92	1,37
0,5	1,84	2,58
0,5	1,84	1,82
0,5	1,84	2,33
1,0	3,68	3,79
1,0	3,68	3,61
1,0	3,68	4,43
2,5	9,20	10,11
2,5	9,20	9,81
2,5	9,20	9,50
5,0	18,40	18,24
5,0	18,40	18,91
5,0	18,40	18,64
10,0	36,80	35,29
10,0	36,80	35,63
10,0	36,80	35,39
15,0	55,20	53,44
15,0	55,20	52,63
15,0	55,20	57,05
20,0	73,60	69,77
20,0	73,60	70,55
20,0	73,60	70,71
Współczynnik korekcji A		0,9582
Nowy współczynnik kalibracji		20,256

Plik	Edycja	Format	Widok	Pomoc
0,0,151.5,-143.72				'He1B3, He1B2, He1B1, He1A
0,0,0,0				'He2B3, He2B2, He2B1, He2A ; NDIR Only
0,0,156.76,-142.25				'He3B3, He3B2, He3B1, He3A ; FID Only
0,0,159.84,-145.16				'HydB3, HydB2, HydB3, HydA ; FID Only
0,0,106.76,-95.158				'HeOxB3, HeOxB2, HeOxB1, HeOxA
-3.3886,66.097,-63.944,7.656499				'AirB3,AirB2,AirB1,AirA
0,0,125.8,-111.91				'CalB3, CalB2, CalB1, CalA
0,0,283.6,-348.1				'PresB3, PresB2, PresB1, PresA For Atm. Pres
0.009				'PresZero Offset For Front-Oven Pressure
4.5				'FIDZero Offset
2				'Front Temp Offset - 600
2				'Back Temp Offset
2				'Meth Temp Offset
0.1,25				'Bk_PU, Bk_TU
0.18,30				'Meth_PU, Meth_TU
1				'ComPrtNum
0.04,0.6				'PSIG min warning
0.25				'Laser Display Scale
220				'AC Voltage
203055279 ECM				'Instrument ID Name
20.260				'Cal Constant, ug carbon
14,0				'TransTimeFID, TransTimeNDIR - seconds
22.5				'Desired Laser Temperature; Set to "0" if no CPU control
23				'EEPROM data length
12				'Thermistor output position; 5 or 12
FID				'detector type, must be either - FID or NDIR
YES				'Automated flow control; YES or NO
-0.0066,-0.0016,-0.0032				'valve_P,valve_I, valve_D
0,0,0,0				'NDIR Coefficients
0				'NDIR Com Port
0				'NDIR Slope Correction Factor

Rycina 8. Parametry metody zapisane w pliku sterującym
Figure 8. Method parameters saved in the control file

Zaktualizowaną stałą kalibracji (tab. 3) wpisa-
no w ustawieniach analizatora (Instrument Para-
meters.txt), (ryc. 8) i wczytano ponownie oprogra-
mowanie analizatora przed kolejnymi analizami.

Badanie powtarzalności metody

Powtarzalność opracowanej metody wyznaczono
na podstawie wartości odchyłek standardowych
oznaczeń zawartości węgla całkowitego dla serii
4 poziomów próbek wzorcowych: 73,6; 18,4; 1,84
i 0,92 µg C. Każda seria składała się z 10 niezale-
żnie przygotowanych próbek. Otrzymane wyniki
oznaczeń przedstawiono w tabeli 4. Na rycinie 9
przedstawiono przykładowy podgląd ekranu pod-
czas analizy próbki (73,6 µg C) i wyniki uzyskane
w programie obliczeniowym.

Wielkość średniej precyzji obliczono jako
względne odchylenie standardowe poszczegól-
nych wyników (4 serie po 10 wyników), dla któ-
rych obliczono poszczególne wartości powta-
rzalności. Przy obliczaniu całkowitej precyzji
badania uwzględniono precyzję laboratoryjną
dla zakresu stężeń i precyzję pobierania próbek.

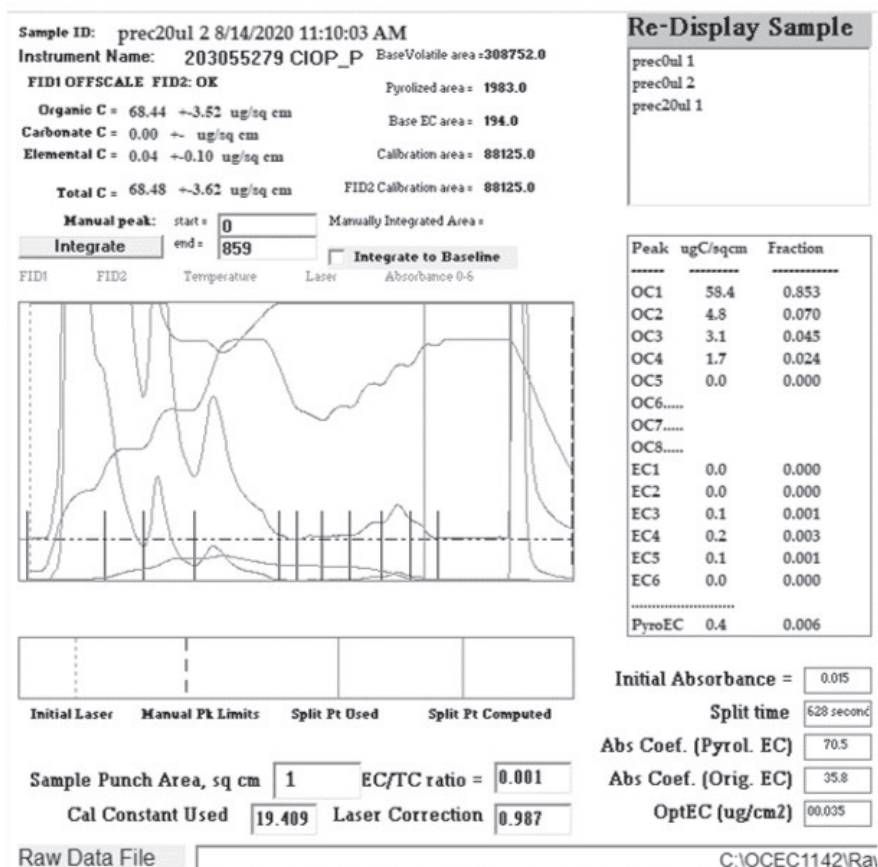
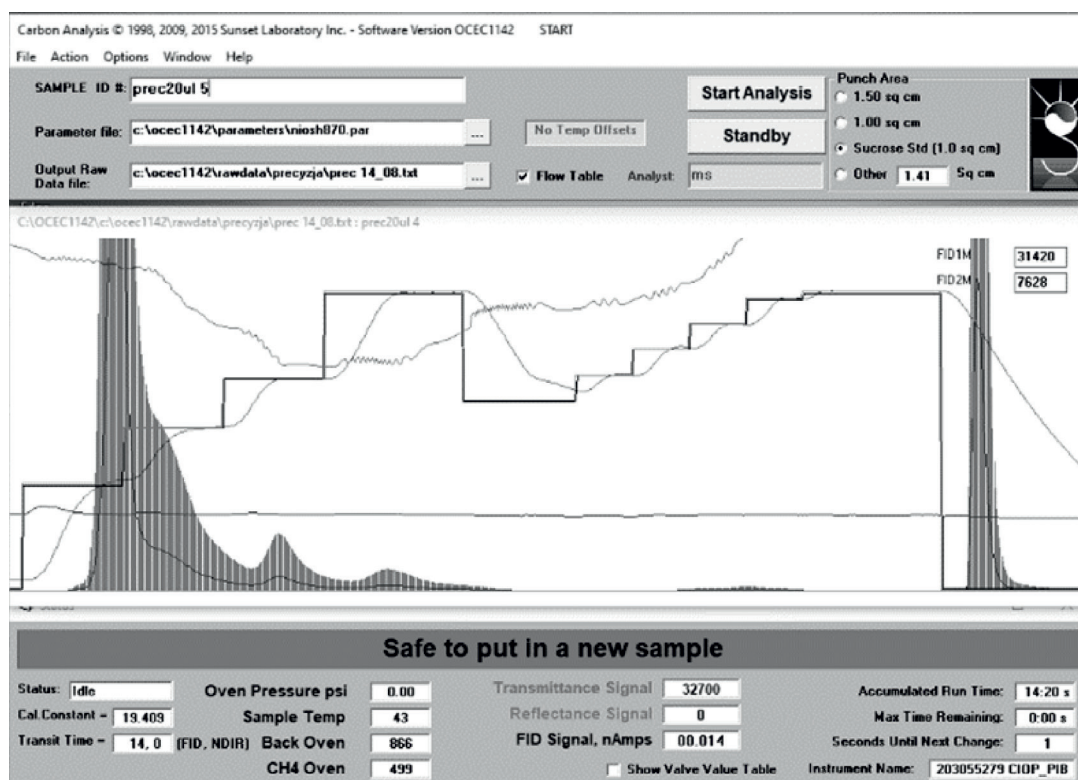
Za precyzję etapu pobierania przyjęto wartość
precyzji określoną przez producenta i podaną
w świadectwie wzorcowania aspiratora.

Wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności metody

Granice wykrywalności oraz granice ozna-
czalności wyznaczono na podstawie wyni-
ków analizy 3 ślepych prób. Granice wykry-
walności obliczono na podstawie wartości
odchylenia standardowego SD zbioru oznaczeń
dla ślepej próby (filtra) i kąta nachylenia krzy-
wej kalibracji – współczynnika kierunkowego A
krzywej kalibracji (ryc. 7) o równaniu $y = Ax + B$.
Do obliczenia wartości granicy wykrywalności
wykorzystano zależność:

$$LOD = \frac{3,3 SD}{A}$$

W celu obliczenia odchylenia standardowego
wyników za pomocą analizatora termo-optyczne-
go dla 27 próbek czystych filtrów (1,5 cm²) prze-
prowadzono pomiary stężeń TC.



Rycina 9. Podgląd ekranu podczas analizy próbki (73,6 µg C) i wyniki uzyskane w programie obliczeniowym
 Figure 9. Screen view during analysis of sample (73.6 µg C) and results obtained in the calculation programme

Tabela 4. Wyniki oznaczania powtarzalności opracowanej metody
Table 4. Results for determination of repeatability of the developed method

Zawartość w próbkach, $\mu\text{g C}$	Wyniki oznaczenia TC, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Zawartość w próbkach, $\mu\text{g C}$	Wyniki oznaczenia TC, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Zawartość w próbkach, $\mu\text{g C}$	Wyniki oznaczenia TC, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Zawartość w próbkach, $\mu\text{g C}$	Wyniki oznaczenia TC, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Seria I		Seria II		Seria III		Seria IV	
73,6	68,12	18,4	18,24	1,84	2,01	0,92	1,01
	68,48		18,91		2,1		1,02
	69,75		18,64		2,05		1
	70,53		18,49		2,01		0,98
	69,2		18,24		2,08		0,97
	68,84		18,46		2,01		0,99
	69,88		18,6		2,05		1,02
	69,65		18,45		1,95		1,01
	70,75		18,64		1,98		1,05
	71,19		18,55		2,08		0,99
Średnia, $S_{\bar{x}}$	69,64		18,52		2,03		1,00
Odchylenie standardowe, SD	1,00		0,2		0,05		0,02
RDS, %	1,44		1,08		2,46		2
Średnia precyzją, %	1,76						
Całkowita precyzją, %	5,3						

Granica oznaczalności (LOQ) jest wielokrotnością wyznaczonej wartości granicy wykrywalności (LOD) i obliczono ją na podstawie wzoru:

$$LOQ = 3 \cdot LOD$$

Wyniki wyznaczania granicy wykrywalności i oznaczalności metody przedstawiono w tabeli 5.

Parametry walidacyjne metody przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 5. Wyznaczanie granicy wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) metody
Table 5. Determination of limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of the method

Wyznaczone parametry	Wyniki oznaczenia TC dla filtrów zerowych, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
	0	0,02	0
	0,01	0,01	0
	0	0	0,01
	0	0	0,1
	0	0	0
	0,01	0,01	0
	0	0	0
	0,01	0	0
	0	0	0
Średnia, $S_{\bar{x}}$	0,007		
Odchylenie standardowe ślepych, SD	0,019		
Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji, A	0,958		
Granica wykrywalności LOD, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	0,067		
Granica oznaczalności LOQ, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	0,201		
Granica wykrywalności LOD, mg/m^3	0,0006		
Granica wykrywalności LOD, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,59		

Tabela 6. Parametry walidacyjne metody**Table 6.** Method validation parameters

Parametr	Wartość
Zakres krzywej wzorcowej	0,46 ÷ 73,6 µg C
Ilość pobranego powietrza	960
Pole powierzchni zbierające aerozol dla filtra 37 mm	8,5 cm ²
Powierzchnia badanej próbki	1,5 cm ²
Zakres pomiarowy	4,1 ÷ 651,7 µg/m ³
Oznaczalność metody	4,1 µg/m ³
Granica wykrywalności LOD	0,067 µg/cm ² ; 0,59 µg/m ³
Granica oznaczalności LOQ	0,201 µg/cm ² ; 1,78 µg/m ³
Całkowita precyzja badania	5,3%
Względna niepewność całkowita	11,6%
Niepewność rozszerzona	23,2%

Warunki pobierania próbek powietrza

Jak wspomniano we wstępie, warunki pobierania próbek powietrza do wyodrębniania cząstek aerozolu emitowanego do powietrza w spalinach silnika Diesla zaproponowano na podstawie przeglądu literatury (Lee i in. 2018; McCartney, Cantrell 1992; NIOSH 2003) dla trzech przypadków:

- w atmosferach, w których konieczne jest oddzielenie cząstek spalin Diesla od innych respirabilnych pyłów (takich jak pył węglowy), zaleca się pobieranie próbek na jednorazowe kasetki DPM, w których impaktor ekranuje cząstki respirabilne $\geq 1,0 \mu\text{m}$,
- do pobierania cząstek stałych z silników wysokoprężnych w środowiskach, gdzie nie jest konieczne różnicowanie cząstek

spalin Diesla od innych cząstek respirabilnych takich jak pył węglowy, zaleca się pobieranie na próbniki kasetowe z filtrem kwarcowym bez impaktora,

- w środowisku, w którym występują większe cząstki mogące zatkać próbnik kasetowy lub próbnik kasetowy z impaktorem (DPM), zaleca się dodatkowo podłączenie cyklonu jednowymiarowego GS-1 (SKC Inc. 2020).

Do pobierania próbek powietrza do badań za pomocą wyżej wymienionych próbników należy stosować aspiratory o przepływie 2 l/min i pobierać próbkę o objętości 960 l.

Co około 1 h należy sprawdzić wskazanie przepływu na pompie ssącej w celu uniknięcia przeładowania filtra.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania węgla elementarnego w spalinach silników Diesla emitowanych do powietrza na stanowiskach pracy, z zastosowaniem termo-optycznego analizatora z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego spaliny silnika Diesla przez filtr kwarcowy

umieszczony w kasecie. Analizę prowadzi się zgodnie z protokołem temperaturowym zaproponowanym przez NIOSH. Opracowana metoda umożliwia oznaczanie węgla w zakresie stężeń $4,1 \div 651,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482.

PIŚMIENNICTWO

- Birch M.E., Cary R.A. (1996). Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Tech.* 25, 221–241.
- Brown S., Minor H., O'Brien T. i in. (2019). Review of sunset OC/EC instrument measurements during the EPA's sunset carbon evaluation project. *Atmosphere* 10, 287.
- Cao G., Zhang X., Zheng F. (2006). Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China. *Atmos. Environ.* 40, 6516–6527.
- Cavalli E., Viana M., Yttri K.E. i in. (2010). Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSA-AR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 79–89.
- Chameides W.L., Yu H., Liu S.C. i in. (1999). Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 13626–13633.
- Chernyshev V.V., Zakharenko A.M., Ugay S.M. i in. (2018). Morphologic and chemical composition of particulate matter in motorcycle engine exhaust. *Toxicol. Rep.* 5, 224–230.
- Fang J., Yu G., Liu L. i in. (2018). Climate change, human impacts, and carbon sequestration in China. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 17, 115(16), 4015–4020.
- Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J. i in. (2001). Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Hussein T., Saleh S.S.A., dos Santos V.N. i in. (2019). Black carbon and particulate matter concentrations in Eastern Mediterranean urban conditions: an assessment based on integrated stationary and mobile observations. *Atmosphere* 10, 323.
- IARC, International Agency for Research on Cancer (2014). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans. Vol. 1–110. IARC, Lyon.
- Junker C., Liouise C. (2008). A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860–1997. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 1195–1207.
- Lee S., Jankewicz G., Kim J.-H. i in. (2018). A periodic case study of diesel vehicle drivers exposed to diesel particulate matter in an underground coal mine. *Environ. Eng. Res.* 23(3), 265–270.
- Martins J.V., Artaxo P., Liouise C. i in. (1998). Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil. *J. Geophys. Res.* 103, 32041–32050.
- McCartney T.C., Cantrell B.K. (1992). A cost-effective personal diesel exhaust aerosol sampler. [In:] *Diesels in underground mines: measurement and control of particulate emissions* (Information circular 9324). Proceedings of the Bureau of Mines information and technology transfer seminar. Minneapolis, MN, September 29–30, 1992, 24–30.
- Menon S., Hansen J., Nazarenko L. i in. (2002). Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science* 297, 2250–2253.
- NIOSH, National Institute of Occupational Safety and Health (2003). Diesel particulate matter (as elemental carbon). Method 5040. NIOSH manual of analytical methods. 4th ed.
- Ohta S., Hori M., Yamagata S. i in. (1998). Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content. *Atmos. Environ.* 32, 1021–1025.
- Okugaki T., Kitatsuji Y., Kasuno M. i in. (2009). Development of high performance electrochemical solvent extraction method. *J. Electroanal. Chem.* 629, 50–56.
- Ramanathan V., Crutzen P.J., Lelieveld J. i in. (2001). Indian Ocean Experiment: an integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze. *J. Geophys. Res.* 106, 28371–28398.
- Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286 [Polish legal act].
- Schauer J.J., Mader B.T., Deminter J.T. i in. (2003). ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 993–1001.
- Schmid H., Laskus L., Abraham H.J. i in. (2001). Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmos. Environ.* 35, 2111–2121.
- Seposo X., Ueda K., Park S.S. i in. (2019). Effect of global atmospheric aerosol emission change on PM_{2.5}-related health impacts. *Glob. Health Action* 12, 1664130.
- SKC Inc. (2020). Diesel particulate matter cassette, <https://www.skinc.com/catalog/pdf/instructions/1643.pdf> [dostęp: 17.11.2020].
- Szymańska J., Frydrych B., Bruchajzer E. (2019). Spaliny emitowane z silników Diesla, mierzone jako węgiel elementarny. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Metod. Ocen. Srod. Pr.* 4(102), 43–103.
- Wang J., Yu A., Yang L. i in. (2019). Research on organic carbon and elemental carbon distribution characteristics and their influence on fine particulate matter (PM_{2.5}) in Changchun City. *Environments* 6, 21.

Adres do korespondencji/Contact details:

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

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA SPALIN SILNIKA DIESLA JAKO WĘGLA ELEMENTARNEGO W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania spalin silnika Diesla, mierzonych jako węgiel elementarny w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem analizatora termo-optycznego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

Przykładowo najmniejsze stężenie węgla elementarnego, jakie można oznaczyć przy warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, dla próbniaka kasetowego bez siatki podtrzymującej z filtrem o średnicy 37 mm o powierzchni zbierającej 8,5 cm² oraz próbki powietrza o objętości 720 l wynosi 0,0049 mg/m³, tj. 4,9 µg/m³.

W przypadku zastosowania innych próbników najmniejsze stężenie węgla elementarnego, jakie będzie można oznaczyć, będzie niższe i należy je wyznaczyć.

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego spaliny silnika Diesla przez filtr kwarcowy, wycięciu z filtra próbek o powierzchni 1,5 cm² i analizie termo-optycznej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

O ile nie zaznaczono inaczej, do analizy należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

- 5.1. Sacharoza, 100% cukier trzcinowy
- 5.2. Hel ultraczysty (99,999%)
- 5.3. Wodór ultraczysty (99,995%)
- 5.4. Powietrze ultraczyste (niski udział węglowodorów)
- 5.5. Mieszanina Hel/Tlen (10% O₂; w równowadze z He ultraczystym)
- 5.6. Mieszanina Hel/Metan (5,0% metanu; w równowadze z He ultraczystym)
- 5.7. Woda

Stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

- 5.8. Roztwór wzorcowy podstawowy sacharozy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 250 ml odważyć około 2 g sacharozy wg punktu 5.1, uzupełnić do kreski wodą wg punktu 5.7 i dokładnie wymieszać. Dokładne stężenie węgla w tak przygotowanym roztworze sacharozy obliczyć na podstawie wzoru:

$$\frac{\mu\text{g C}}{\mu\text{l}} = \frac{\text{masa sacharozy [g]} \cdot 0,42106}{\text{objętość kolby [l]}}$$

Wzór ten wynika z następujących przeliczeń:

$$\text{Masa sacharozy (g)} \times \frac{12 \times \text{C}}{1 \times \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \text{Masa węgla (g)}$$

$$\text{Masa sacharozy (g)} \times \frac{12 \times 12,0107 \text{ g/mol C}}{1 \times 342,2965 \text{ g/mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \text{Masa węgla (g)}$$

$$\text{Masa sacharozy (g)} \times 0,42106 = \text{Masa węgla (g)}$$

$$\frac{\text{Masa węgla (g)}}{\text{Objętość kolby (L)}} = \text{g C/L} = \mu\text{g C}/\mu\text{l roztworu}$$

W tak przygotowanym roztworze sacharozy stężenie wynosi około 3,368 mikrogramów węgla w jednym mikrolitrze ($\mu\text{g C}/\mu\text{l}$). Roztwór przechowywany w chłodzarni zachowuje trwałość do 6 miesięcy.

5.9. Filtry

Filtry kwarcowe (bez spoiwa typu binder-free) o średnicy 37 mm lub 25 mm, wstępnie oczyszczone przez wygrzewanie około 3 h w piecu laboratoryjnym wg punktu 6.4 w temperaturze około 800 °C. Po oczyszczeniu filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym pojemniku. Zaleca się zakup dostępnych w handlu super czystych filtrów kwarcowych.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Analizator termo-optyczny

Analizator termo-optyczny z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID).

6.2. Oprogramowanie do obliczeń

Oprogramowanie do obliczania stężenia węgla organicznego, nieorganicznego, elementarnego i całkowitego, zintegrowane z analizatorem termo-optycznym.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

6.4. Piec laboratoryjny

Piec umożliwiający wygrzanie filtrów kwarcowych w temperaturze około 800 °C.

6.5. Próbniki do filtrów kwarcowych

Próbniki umożliwiające wyodrębnienie cząstek aerozolu emitowanego do powietrza w spalinach silnika Diesla. W zależności od środowiska, w którym oznaczane są w powietrzu spaliny silnika Diesla, jako węgiel elementarny zaleca się stosowanie filtra kwarcowego umieszczonego np. w:

- **jednorazowej kasecie DPM, w której impaktor ekranuje cząstki respirabilne $\geq 1,0 \mu\text{m}$ w środowisku, w którym konieczne jest oddzielenie cząstek spalin Diesla od innych respirabilnych pyłów (np. takich jak pył węglowy, pył organiczny),**
- **próbniku kasetowym bez impaktora w środowisku, gdzie nie jest konieczne różnicowanie cząstek spalin Diesla od innych cząstek respirabilnych (np. takich, jak pył węglowy, pył organiczny),**

- **próbniku kasetowym lub próbniku z impaktorem (DPM) połączonym z cyklo-nem jednowymiarowym GS-1 w środowisku, w którym występują większe cząstki aerozolu, które mogłyby zatkać próbnik,**
- **próbniku do frakcji respirabilnej typu Higgins Dewell Cyclone (HD) w środowisku, w którym występują większe cząstki pyłu, które mogłyby zatkać próbnik.**

6.6. Wykalibrowany do rozmiaru 1,5 cm² przycinak do filtrów

6.7. Mikropipety

Mikropipety o pojemności 2 ÷ 20 μl i 0,1 ÷ 1 μl .

6.8. Podstawa z igłą do suszenia filtrów

6.9. Folia aluminiowa

6.10. Łyżeczka ze szkła kwarcowego

Łyżeczka ze szkła kwarcowego do podawania próbek filtrów do pieca analizatora.

7. Pobieranie próbek powietrza

Należy stosować zasady pobierania próbek wg normy PN-Z-04008-7 lub równoważnej.

W miejscu pobierania próbek przez filtr kwarcowy wg punktu 5.9, umieszczony w odpowiednim próbniku wg punktu 6.5, przepuścić co najmniej 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości odpowiednim do zastosowanego próbника.

8. Warunki pracy analizatora termo-optycznego

Analizator termo-optyczny wg punktu 6.1 pracuje w trybie ciągłym (bez wyłączania z zasilania prądem) z ustawieniami fabrycznymi.

Przepływy gazów w analizatorze termo-optycznym przedstawiono w tabeli 1.

Początkowe ciśnienie w piecu kwarcowym po zamknięciu: 0,10 ÷ 0,11 psi (w czasie analizy wzrostu). Temperatura pieca kwarcowego gotowego do włożenia próbki wynosi <75 °C.

W czasie analizy temperatura pieca kwarcowego jest programowana wg zaleceń protokołu NIOSH (tab. 2):

- temperatura pieca tylnego (utleniającego) 870 °C
- temperatura pieca metanizera 500 °C
- powierzchnia badanej próbki 1,5 cm²

– stała kalibracji
wyznaczona niezależnie dla każdego aparatu wg rozdziału 9.

Zmiany jakichkolwiek parametrów pracy analizatora należy konsultować z jego producentem i określić ich wpływ na stałą kalibracji.

9. Wyznaczania stałej kalibracji

Osiem filtrów kwarcowych wg punktu 5.9 ułożyć osobno na kilku warstwach folii aluminiowej wg punktu 6.9 i za pomocą przycinaka wg punktu 6.6 wyciąć z każdego próbki filtrów o rozmiarze 1,5 cm².

Analizie w aparacie termo-optycznym wg punktu 6.1 poddawać pojedyncze próbki przygotowane w następujący sposób: na próbkę filtra nakropić odpowiednią ilość roztworu wzorcowego sacharozy wg punktu 5.8 i pozostawić do wyschnięcia np. zawieszając na igle w podstawce wg punktu 6.8. Czas suszenia każdej próbki musi być taki sam i wynosić około 15 min. Następnie za pomocą szklanej łyżeczki wg punktu 6.10 pojedynczą próbkę filtra umieścić w piecu kwarcowym analizatora termo-optycznego wg punktu 6.1 i wykonać analizę, stosując odpowiedni protokół temperaturowy wg rozdziału 8. Czas trwania analizy wynosi około 20 min. Przygotowane pojedyncze próbki filtrów do

Tabela 1. Przepływy gazów w analizatorze termo-optycznym
Table 1. Gas flows in a thermo-optical analyzer

Rodzaj gazu	W trybie gotowości z włączonym detektorem FID	W wygaszeniu detektora FID
Powietrze	280 ÷ 300 cm ³ /min	0 cm ³ /min
Wodór H ₂	50 ÷ 54 cm ³ /min (65 ÷ 75 cm ³ /min dla momentu zapalania detektora FID)	0 cm ³ /min
Hel He1	48 ÷ 52 cm ³ /min	5 cm ³ /min
Hel He2	7 ÷ 9 cm ³ /min	5 cm ³ /min
Hel He3	67 ÷ 70 cm ³ /min	5 cm ³ /min
Mieszanina hel/tlen (10% O ₂ ; w równowadze z He)	7 ÷ 9 cm ³ /min	5 cm ³ /min
Gaz kalibracyjny metan CH ₄	10 ÷ 15 cm ³ /min	0 cm ³ /min

Tabela 2. Temperatura pieca kwarcowego podczas analizy
Table 2. Quartz furnace temperature during analysis

Gaz	Czas przyrostu temperatury, s	Temperatura, °C
He	10	otoczenia
He	60	315
He	60	475
He	60	615
He	90	870
He	45	550
He/O ₂	45	625
He/O ₂	45	700
He/O ₂	45	775
He/O ₂	45	850
He/O ₂	120	910
Gaz kalibracyjny + He/O ₂	120	0

analizy powinny zawierać: 0; 0,42; 1,68, 8,4; 16,84; 33,68; 50,52 i 67,36 $\mu\text{g C}$ przez naniesienie za pomocą mikropipety wg punktu 6.7 odpowiednio: 0; 0,125; 0,5; 2,5; 5; 10; 15 i 20 μl roztworu wzorcowego sacharozy (3,368 mikrogramów węgla w jednym mikrolitrze, $\mu\text{g C}/\mu\text{l}$) wg punktu 5.8.

Po zakończeniu analizy z oprogramowania do obliczeń wg punktu 6.2 odczytać wyniki stężenia węgla całkowitego (*Total Carbon* – TC) dla każdej badanej próbki.

Należy wykonać 3 powtórzenia dla każdej nanoszonej objętości roztworu wzorcowego sacharozy (3,368 $\mu\text{g C}/\mu\text{l}$) wg punktu 5.8 na próbki filtra i obliczyć średnią zawartość TC dla każdej zawartości węgla w próbkach wzorcowych sacharozy.

Następnie należy wykreślić zależność obliczonych średnich zawartości węgla TC w $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ od zawartości węgla naniesionego na próbki filtrów w $\mu\text{g C}$. Wyznaczyć współczynnik korekcji, czyli współczynnik kierunkowy krzywej dla otrzymanej zależności. W celu otrzymania nowej stałej kalibracji stary fabryczny współczynnik kalibracji należy podzielić przez obliczony współczynnik korekcji. Wartość nowej stałej kalibracji należy zapisać w ustawieniach analizatora termo-optycznego wg punktu 6.1 i wczytać ponownie oprogramowanie.

Stałą kalibracji należy sprawdzać co najmniej raz w tygodniu poprzez pomiar na wybranym poziomie stężenia roztworu sacharozy (wzorca) wg punktu 5.8 oraz zawsze wielopunktowo po zainstalowaniu nowej butli z gazem kalibracyjnym lub jakiegokolwiek innej zmianie w aparaturze.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza z próbnika wg punktu 6.5 wyjąć filtr kwarcowy. Z filtra kwarcowego ułożonego na kilku warstwach folii aluminiowej wg punktu 6.9 należy wyciąć za pomocą przycinaka wg punktu 6.6 próbki o powierzchni 1,5 cm^2 (min. 2 reprezentatywne próbki z filtra 37 mm i 1 reprezentatywną próbkę z filtra 25 mm) i za pomocą szklanej łyżeczki wg punktu 6.10 pojedynczą próbkę filtra umieścić w piecu kwarcowym analizatora termo-optycznego wg punktu 6.1. Następnie, stosując odpowiedni protokół temperaturowy wg rozdziału 8, wykonać analizę każdej próbki filtra. Po zakończeniu analizy za pomocą opro-

gramowania do obliczeń wg punktu 6.2 odczytać zmierzony wyniki stężenia węgla elementarnego dla każdej badanej próbki, w $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Obliczyć średnie stężenie węgla elementarnego z wszystkich wyciętych próbek z całego filtra w $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

W taki sam sposób należy wykonać oznaczenie węgla elementarnego w próbkach z czystego filtra.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie węgla elementarnego (C_{EC}) w spalinach silnika Diesla emitowanych do powietrza obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$C_{EC} = \frac{(W_{EC} - W_0) \cdot P_F}{V}, \text{ mg}/\text{m}^3,$$

w którym:

W_{EC} – średnie stężenie węgla elementarnego oznaczone w pojedynczych próbkach filtra, w mikrogramach na centymetr kwadrat [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$],

P_F – pole powierzchni zbierającej aerozol na filtrze, w centymetrach kwadratowych [cm^2], na przykład:

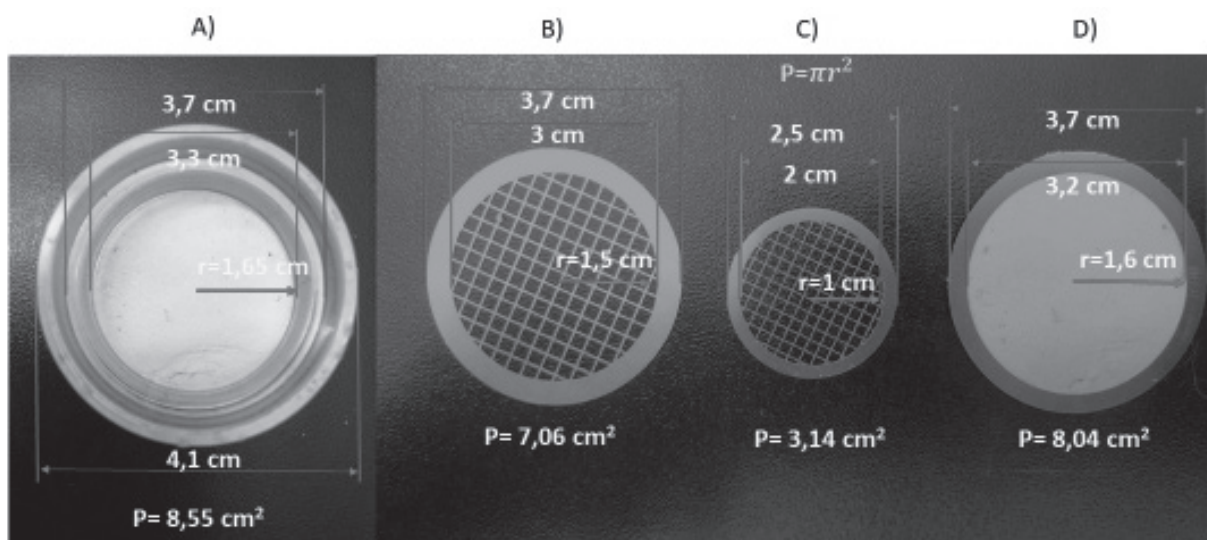
- P_F dla filtra 37 mm z próbnika kasetowego bez siatki podtrzymującej wynosi 8,5 cm^2 (ryc. 1A),
- P_F dla filtra 37 mm z próbnika kasetowego z siatką podtrzymującą i próbnika HD z siatką podtrzymującą wynosi 7,065 cm^2 (ryc. 1B),
- P_F dla filtra 25 mm z cyklonu typ HD z siatką podtrzymującą wynosi 3,14 cm^2 (ryc. 1C),
- P_F dla filtra z próbnika DMP wynosi 8,04 cm^2 wg specyfikacji próbnika (ryc. 1D),

U w a g a

Przy zastosowaniu innego próbnika do oznaczania EC należy wyznaczyć pole powierzchni zbierającej aerozol na filtrze, w centymetrach kwadratowych [cm^2].

W_0 – średnie stężenie węgla elementarnego oznaczone w próbkach czystego filtra kwarcowego, w mikrogramach na centymetr kwadrat [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$],

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr kwarcowy, w litrach [l].



Rycina 1. Przykład obliczania pola powierzchni zbierającej aerozol na filtrze 37 mm i 25 mm
Figure 1. Example of calculation of aerosol collection area on a 37 mm and 25 mm filter