



Oznaczanie ditlenku siarki w powietrzu środowiska pracy¹

Determination of sulfur dioxide in workplace air

PAWEŁ WASILEWSKI

<https://orcid.org/0000-0001-6735-4207>

e-mail: pawas@ciop.pl

DOROTA KONDEJ

<https://orcid.org/0000-0001-9033-1273>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS: 7446-09-5

Streszczenie

Ditlenek siarki (SO_2) to nieorganiczny tlenek kwasowy, który występuje w postaci bezbarwnego gazu o charakterystycznym, gryzącym zapachu. Działa toksycznie w następstwie wdychania oraz drażniąco na skórę. Związek ten może powodować uszkodzenie oczu. Ze względu na swoje właściwości chemiczne jest wykorzystywany w przemyśle. Głównym zastosowaniem ditlenku siarki jest otrzymywanie kwasu siarkowego(VI). Związek ten wykorzystuje się również jako reduktor lub katalizator pomocniczy w reakcjach chemicznych. Celem badań było opracowanie metody oznaczania ditlenku siarki do oceny narażenia zawodowego. Opracowana metoda polega na zatrzymaniu ditlenku siarki obecnego na stanowiskach pracy na zaimpregnowanym węglanem sodu filtrze z włókna szklanego, desorpcji wodą dejonizowaną z dodatkiem nadtlenu wodoru i analizie chromatograficznej powstałych w wyniku reakcji jonów siarczanowych. Metoda umożliwia oznaczanie ditlenku siarki na poziomie $1/10 \div 2$ obowiązującej wartości NDS oraz w zakresie stężeń $1/2 \div 2$ obowiązującej wartości NDSch. W tym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. 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: ditlenek siarki, chromatografia jonowa, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Sulfur dioxide is an inorganic acidic oxide that occurs as a colorless gas with a characteristic pungent odor. It is toxic when inhaled and irritating to the skin. This compound can cause eye damage. Due to its chemical properties, it is used in industry. Its main application is in the production of sulfuric acid (VI). This compound is also used as a reducing agent or auxiliary catalyst in chemical reactions. The aim of this study was to develop a method for determining sulfur dioxide for the assessment of occupational exposure. The developed method involves capturing sulfur dioxide present in workplace air on a sodium carbonate-impregnated fiberglass filter, desorbing it with deionized water with the addition of hydrogen peroxide, and chromatographic analysis of the sulfate ions resulting from the reaction. The method allows the determination of sulfur dioxide at $1/10$ – 2 of the OEL value and in the concentration range of $1/2$ – 2 of the STEL value. In this concentration range,

¹ Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.02.pt. „Opracowanie 9 nowych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

the method has been validated in accordance with the guidelines contained in the PN-EN 482 standard. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: sulphur dioxide, ion chromatography, workplace air, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Paweł Wasilewski, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, 00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16, e-mail: pawas@ciop.pl

WPROWADZENIE

Ditlenek siarki (SO_2), (numer CAS: 7446-09-5) jest nieorganicznym związkiem chemicznym należącym do grupy tlenków kwasowych. W warunkach normalnych występuje jako bezbarwny gaz o charakterystycznym, gryzącym zapachu, wykazujący silne właściwości drażniące i toksyczne dla organizmów żywych. Jego cząsteczka ma strukturę kątową (kąt wiązania O–S–O wynosi około $119,5^\circ$), a atom siarki znajduje się na IV stopniu utlenienia i wykazuje hybrydyzację typu sp^2 (GESTIS 2025; PubChem 2025). Masa cząsteczkowa wynosi 64,06 g/mol. Związek jest dobrze rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Temperatura topnienia ditlenku siarki wynosi $-75,5^\circ\text{C}$, temperatura wrzenia $-10,0^\circ\text{C}$; w temperaturze 20°C przężność par gazu wynosi 0,34 MPa (ChemPył 2025).

Ditlenek siarki bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, gdzie zachodzi reakcja prowadząca do powstania kwasu siarkowego(IV) (H_2SO_3), który jako związek nietrwały ulega dalszym przemianom. W roztworach wodnych ditlenek siarki występuje w równowadze chemicznej z jonami wodorosiarczynowymi i siarczynowymi, w zależności od wartości pH, co znajduje zastosowanie w analizie chemicznej oraz technologii preparatyki związków siarki. Ponadto ditlenek siarki wykazuje silne właściwości redukujące, co wykorzystuje się w licznych reakcjach redoks w chemii przemysłowej.

Otrzymywanie ditlenku siarki odbywa się na drodze spalania siarki w tlenie, co jest najprostszą metodą w warunkach laboratoryjnych. Na skalę przemysłową bardziej efektywnym sposobem otrzymywania jest prażenie rud siarczkowych, takich jak piryt (FeS_2), które w obecności tlenu ulegają rozkładowi z wydzielaniem ditlenku siarki. Związek ten można otrzymać również poprzez utlenianie siarkowodoru (H_2S) przy dostępie tlenu, co pozwala nie tylko na pozyskanie SO_2 , lecz także na redukcję emisji toksycznych gazów w instalacjach przemysłowych.

Ditlenek siarki odgrywa kluczową rolę w wielu gałęziach przemysłu dzięki swoim właściwościom chemicznym, konserwującym i redukującym. W technologii chemicznej ditlenek siarki jest jednym z kluczowych substratów wykorzystywanych w procesie produkcji kwasu siarkowego(VI), gdzie w obecności katalizatora (najczęściej V_2O_5) poddawany jest utlenieniu do SO_3 . Proces ten to jedno z najważniejszych zastosowań przemysłowych ditlenku siarki ze względu na ogromne zapotrzebowanie na kwas siarkowy w przemyśle: nawozowym, petrochemicznym, farmaceutycznym i metalurgicznym. Ditlenek siarki pełni funkcję reduktora w syntezie siarczynów i procesach oczyszczania gazów, a także katalizatora pomocniczego w reakcjach ekstrakcji i flotacji rud siarczkowych. W niektórych procesach ditlenek siarki działa jako modulator reakcji redoks, a jego obecność wpływa na równowagę chemiczną i kinetykę przemian. Dawniej związek powszechnie stosowano jako czynnik chłodniczy w systemach zamkniętych z uwagi na wysoką efektywność chłodzenia i niskie koszty produkcji. Obecnie ze względu na jego toksyczność oraz rozwój nowocześniejszych, bezpieczniejszych substancji chłodzących, jego zastosowanie w tej dziedzinie zostało znacznie ograniczone. W przemyśle papierniczym jest stosowany do bieleńia pulpy drzewnej (redukuje ligniny, przez co nadaje papierowi jasny kolor), a w przemyśle tekstylnym do bielenia tkanin (usuwa barwniki i zanieczyszczenia, czym poprawia wygląd materiałów). W połączeniu z kwasem cytrynowym jest stosowany do dezynfekcji sprzętu medycznego (Chemical Book 2025; PubChem 2025). W przemyśle spożywczym pełni funkcję konserwantu (oznaczony jako E220). Chroni żywność przed rozwojem pleśni, drożdży i bakterii. Szczególnie często wykorzystuje się go w produkcji win, suszonych owoców oraz przetworów owocowych (*Khuntia* i in. 2020). Stosowany jest również w produkcji cukru białego (*Sumińska, Gajewnik* 2014). W przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym występuje jako konserwant

oraz środek dezynfekujący w lekach, kroplach do oczu czy produktach do pielęgnacji skóry. Ma również zastosowanie w garbarstwie przy zmiękczeniu i konserwacji skór, jako utrwalaacz w procesie wywoływania filmów, a także w uzdatnianiu wody, gdzie usuwa chlor i chloraminy.

Ditlenek siarki jest emitowany do atmosfery zarówno ze źródeł naturalnych (np. erupcje wulkaniczne), jak i antropogenicznych – głównie przez spalanie paliw kopalnych zawierających siarkę (węgiel, ropa, gaz), (Kozak 2018). W atmosferze ditlenek siarki ulega utlenieniu do SO_3 , który reaguje z wodą i tworzy kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4). Ten proces prowadzi do powstawania kwaśnych deszczy, które negatywnie wpływają na ekosystemy wodne i lądowe, ponieważ zakwaszają wodę i glebę, obniżając ich żyzność, niszczą roślinność i mikroorganizmy glebowe, przyspieszają korozję infrastruktury oraz powodują degradację budynków (Bęś, Baciak 2015; EPA 2025).

W państwach Unii Europejskiej ditlenek siarki sklasyfikowano jako substancję o toksyczności ostrej przy działaniu na drogi oddechowe (kat 3). Substancja ta wykazuje działanie żrące/drażniące na skórę (kat. 1B). Substancji tej przypisano następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia (Rozporządzenie... 2008):

- H314: Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
- H331: Działa toksycznie w następstwie wdychania.

Ditlenek siarki wywiera silne, prowadzące do zmian obturacyjnych i zapalnych, działanie drażniące na układ oddechowy człowieka. Działa mutagenie, klastogennie i genotoksycznie, hamuje syntezę DNA, mitozę i wzrost komórek. Za podstawę wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia ditlenku siarki w środowisku pracy przyjęto zmiany spirometryczne u ochotników obserwowane w warunkach jednorazowego narażenia (w warunkach kontrolowanych), (Starek 2009). Obecnie obowiązujące w Polsce wartości normatywów higienicznych – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) dla ditlenku siarki w powietrzu na stanowiskach pracy wynoszą odpowiednio: $1,3 \text{ mg/m}^3$ i $2,7 \text{ mg/m}^3$ (Rozporządzenie... 2018).

W Polsce istnieją normy do oznaczania zawartości ditlenku siarki w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda przedstawiona w normie

PN-Z-04015-4:1994 polega na przepuszczaniu przez impregnowany wodorotlenkiem sodowym sączek znanej objętości powietrza w celu zatrzymania na nim ditlenku siarki. Powstały na sączku siarczyn wypłukuje się wodą i utlenia do siarczanu wodą utlenioną. Do otrzymanego roztworu dodaje się chlorku barowego, a powstająca zawiesina siarczanu barowego jest podstawą oznaczania turbidymetrycznego. Metody nie należy stosować w przypadku obecności innych nieorganicznych związków siarki. Oznaczalność metody wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$. Metoda opisana w normie PN-Z-04015-12:1996 polega na zaabsorbowaniu ditlenku siarki w płuczce z roztworem czterochlorortęcianu potasu. Do otrzymanego roztworu dodawane są pararozanilina oraz formaldehyd. W wyniku reakcji powstaje związek barwy czerwono-fioletowej, który jest podstawą oznaczania spektrofotometrycznego. Najmniejsze stężenie ditlenku siarki, jakie można oznaczyć, wynosi $0,32 \text{ mg/m}^3$. W kwartalniku *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* opublikowano metodę oznaczania ditlenku siarki z zastosowaniem próbnika pasywnego, w której po ekspozycji próbnika element absorbujący ekstrahuje się wodą z dodatkiem wody utlenionej i oznaczanie przeprowadza wodą utlenioną metodą chromatografii jonowej (Kalina 2000).

Na świecie do oznaczania ditlenku siarki stosowana jest metoda nr 6004 podana przez National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Polega ona na przepuszczaniu 100 l powietrza przez układ składający się z filtra membranowego z estrów celulozy o średnicy porów $0,8 \mu\text{m}$ i filtra celulozowego zaimpregnowanego Na_2CO_3 . Po ekstrakcji obu filtrów eluentem ($1,75 \text{ mM NaHCO}_3/2,0 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$) analizę przeprowadza się metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. Zakres pomiarowy metody wynosi $0,5 \div 20 \text{ mg/m}^3$ (NIOSH 1994). W metodzie nr 1011 podanej przez Occupational Safety and Health Administration (OSHA) stosowany jest filtr z włókien szklanych (GF) zaimpregnowany Na_2CO_3 , przez który przepuszcza się 12 l powietrza. Podczas pobierania próbek ditlenek siarki reaguje z węglanem sodu, tworząc siarczyn sodu. Siarczyn jest następnie ekstrahowany z filtra, utleniany do siarczanu za pomocą nadtlenku wodoru i analizowany za pomocą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną (Simmons 2007).

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania ditlenku siarki w powietrzu na stanowiskach pracy zgodnie z wymaganiami dotyczącymi procedur oznaczania czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Opracowana metoda umożliwi oznaczanie ditlenku siarki w zakresie stężeń $1/10 \div 2$ wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia, czyli $0,13 \div 2,6 \text{ mg/m}^3$.

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

Opracowaną metodę oznaczania ditlenku siarki przedstawiono w załączniku w formie procedury analitycznej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura i sprzęt

W badaniach zastosowano chromatograf jonowy Dionex ICS-500 z automatycznym podajnikiem próbek Dionex AS-AP, supresorem ASRS 300 (4 mm) oraz detektorem konduktometrycznym firmy Thermo Fisher Scientific. Wykorzystano również kolumnę IonPacAS 22 o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm i średnicy ziarna 6 μm , a także kolumnę ochronną AG22 o długości 50 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm i średnicy ziarna 11 μm . Korzystano z systemu Milli-Q Integral 3 firmy Millipore (USA) w celu uzyskania dejonizowanej wody. Do odmierzenia odczynników użyto wagi analitycznej Sartorius TE214S (prod. Sartorius Corporation, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierającego ditlenek siarki zastosowano filtry z włókna szklanego i z mieszaniny estrów celulozowych MCE o średnicy 37 mm, oprawki do filtrów o średnicy 37 mm, a także aspiratory Gilian LFS-113DC (prod. Sensidyne, USA).

Do przygotowywania próbek wykorzystano filtry strzykawkowe o średnicy porów 0,45 μm i 25 mm (prod. BioSens, Polska), pipety automatyczne, kolby polietylenowe, eksykator, wialki polietylenowe o pojemności 10 ml oraz łaźnię wodną z ultradźwiękami (prod. JWElectronic, Polska).

Odczynniki i roztwory

W badaniach używano następujących odczynników i roztworów: wzorzec jonów siarczanowych(VI) (prod. Sigma-Aldrich, Niemcy), roztwór wzorcowy anionów nieorganicznych Dionex™ Combined Seven Anion Standard II (prod. Thermo Scientific, USA), węglan sodu (prod. Sigma-Aldrich, Niemcy), nadtlenek wodoru 30-procentowy w wodzie (prod. Sigma-Aldrich, Niemcy), gliceryna (prod. Merck, USA), woda dejonizowana otrzymywana w dwustopniowym systemie oczyszczania w aparacie Milli-Q o oporze właściwym 18,2 M Ω , ditlenek siarki 0,5-molowy rozpuszczony w tetrahydrofuranie (prod. Sigma-Aldrich, USA) o czystości co najmniej cz.d.a. (czysty do analizy).

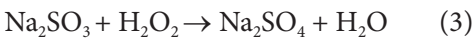
Przygotowanie impregnowanych filtrów

Do impregnacji filtrów zastosowano roztwór węglanu sodu. W celu jego przygotowania do kolby miarowej o pojemności 1000 ml dodano 25 g węglanu sodu, 20 ml gliceryny i dopełniono do kreski wodą dejonizowaną.

Na filtry z włókna szklanego nanoszono 0,4 ml roztworu do impregnacji i tak przygotowane filtry suszono w eksykatorze. W celu porównania pochłaniania i wydajności desorpcji przygotowano impregnowane filtry z włókna szklanego (GF) oraz filtry z mieszaniny estrów celulozowych (MCE).

Zasada działania metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w powietrzu na stanowiskach pracy ditlenku siarki na impregnowanych węglanem sodu filtrach. Reakcja polega na przereagowaniu cząsteczki ditlenku siarki z węglanem sodu do jonu siarczanowego(IV) zgodnie z reakcją (1). Następnie jon siarczanowy(IV) pod wpływem działania tlenu utlenia się do jonu siarczanowego(VI) zgodnie z reakcją (2). Ponieważ reakcja ta jest bardzo powolna, utlenianie jonu siarczanowego(IV) do jonu siarczanowego(VI) można przyspieszyć poprzez podgrzanie mieszaniny do 80°C i dodatek nadtlenu wodoru zgodnie z reakcją (3). W związku z przeprowadzaniem derywatyzacji należy zastosować konwersję: 1 g ditlenku siarki będzie odpowiadał 1,5 g jonów siarczanowych(VI).



Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

Oznaczanie ditlenku siarki w roztworach wodnych wykonywano metodą chromatografii jonowej (IC) z detekcją konduktometryczną. Do oznaczania zastosowano warunki zaproponowane w metodzie oznaczania kwasu siarkowego(VI) (*Pośniak, Pestka-Pędziwiatr* 2012) oraz w publikacji, w której oznaczano bromian potasu (*Kowalska i in.* 2021). Warunki te przedstawiono w tabeli 1.

Zastosowane warunki analizy chromatograficznej pozwalają na rozdzielenie i oznaczanie innych

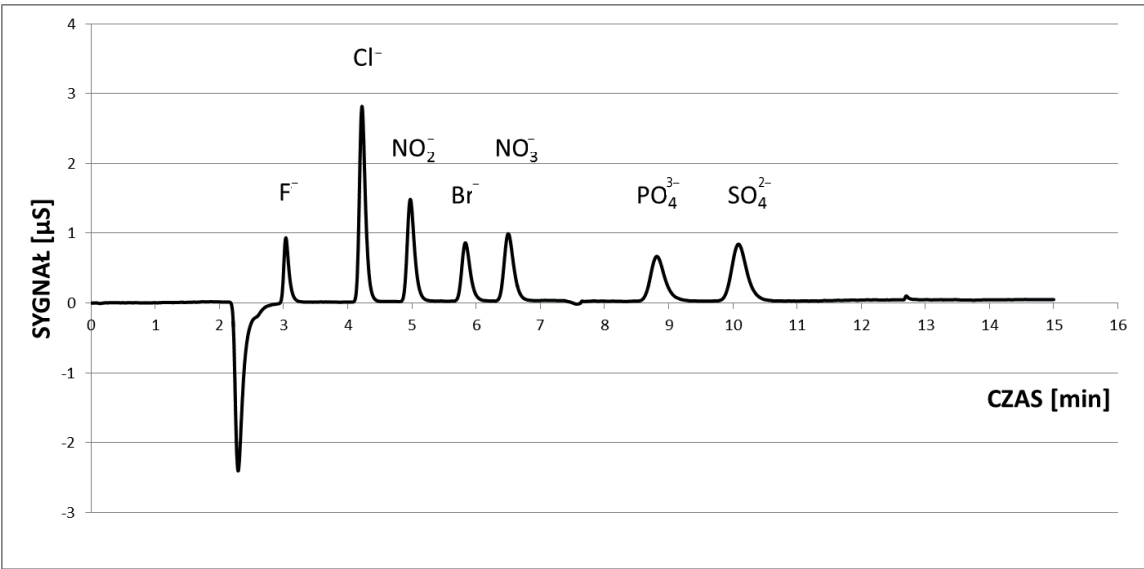
jonów (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), które mogą występować w powietrzu (ryc. 1)

Ustalenie warunków pobierania próbek powietrza

W powietrzu na stanowiskach pracy ditlenek siarki występuje w formie gazowej. Do pobierania próbek powietrza (w celu porównania) zastosowano zaimpregnowane filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm i filtry z mieszaniny estrów celulozowych o średnicy 37 mm (NIOSH 6004). W kasie umieszczono dwa filtry: pierwszy, który jest próbką do analizy, oraz drugi jako filtr kontrolny. Następnie kasetę połączono z aspiratorem o przepływie 500 ml/min przy pobieraniu powietrza przez 6 h (180 l). Dla próbek chwilowych zastosowano przepływ 1500 ml/min przez 15 min (22,5 l).

Tabela 1. Warunki oznaczania anionów metodą chromatografii jonowej
Table 1. Conditions for the determination of anions with ion chromatography

Kolumna anionowa Ion-PacAS22 (250 mm × 4 mm) z kolumną ochronną AG22 (50 mm × 4 mm)	
Temperatura kolumny	30°C
Faza ruchoma	4,5 mM Na ₂ CO ₃ /1,4 mM NaHCO ₃
Natężenie przepływu strumienia fazy	1,2 ml/min
Detektor	konduktometryczny z supresorem (natężenie prądu 25 mA)
Objętość wstrzykiwanej próbki	50 µl
Czas analizy	15 min



Rycina 1. Chromatogram roztworu wzorcowego anionów Dionex Seven Anion Standard II: F^- (0,24 mg/l), Cl^- (1,2 mg/l), NO_2^- (1,2 mg/l), Br^- (1,2 mg/l), NO_3^- (1,2 mg/l), PO_4^{3-} (2,4 mg/l), SO_4^{2-} (1,2 mg/l)
Figure 1. Chromatogram of the Dionex Seven Anion Standard II reference solution: F^- (0,24 mg/l), Cl^- (1,2 mg/l), NO_2^- (1,2 mg/l), Br^- (1,2 mg/l), NO_3^- (1,2 mg/l), PO_4^{3-} (2,4 mg/l), SO_4^{2-} (1,2 mg/l)

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W celu sprawdzenia warunków pobierania próbek powietrza przeprowadzano badania z wykorzystaniem roztworu ditlenku siarki rozpuszczonego w tetrahydrofuranie (THF). Pomiary przeprowadzano w następujący sposób: kasetę zawierającą zaimpregnowane filtry podłączono do pipety gazowej do pobierania próbek, w której była umieszczona strzykawka zawierająca roztwór ditlenku siarki w THF. Co kilka minut naciskano tłoczek w strzykawce, aby na końcówce igły zebrała się kropla roztworu, który następnie odparowywał i był przeciągany przez filtr. Drugi koniec kasety był podłączony do aspiratora. W ciągu 6 h przez filtry przepuszczano powietrze ze stałym strumieniem o przepływie 500 ml/min (180 l). Dla próbek chwilowych przepuszczano powietrze ze stałym strumieniem o przepływie 1500 ml/min przez 15 min (22,5 l). Tak przepuszczony przez filtry roztwór ditlenku siarki powinien zatrzymać się na pierwszym zaimpregnowanym filtrze i przereagować, dając jony siarczanowe(IV), które następnie pod wpływem tlenu z powietrza przereagują do jonów siarczanowych(VI). Następnie obydwa filtry z kasety poddano oddzielnie desorpcji przy użyciu roztworu wody dejonizowanej i nadtlenu wodoru (5,9 ml wody dejonizowanej oraz 0,1 ml 30-procentowego nadtlenu wodoru) w celu przyspieszenia reakcji utleniania. Kolby z filtrami i roztworem do desorpcji umieszczono w łaźni wodnej z ultradźwiękami rozgrzanej do temperatury 80°C i ekstrahowano

przez 1 h. Tak otrzymany roztwór filtrowano przez filtr strzykawkowy. Porównano w ten sposób impregnowane filtry z włókna szklanego (GF) z filtrami z mieszaniny estrów celulozowych (MCE).

W taki sam sposób przygotowano zaimpregnowane filtry bez pobierania próbek powietrza (tzw. próba ślepa). Następnie odjęto otrzymane stężenia dla próby ślepej od mierzonych właściwych próbek powietrza. Tak otrzymane roztwory analizowano metodą cieczonej chromatografii jonowej z zastosowaniem opisanych wcześniej parametrów. W przypadku obu rodzajów filtrów dla stężeń przekraczających zarówno 2 NDS, jak i 2 NDSCz ditlenek siarki nie przechodzi do drugiego filtra w ilości większej niż 10%. Wyniki eksperymentu przedstawiono w tabeli 2.

Przeprowadzono również analizę chromatograficzną tych samych roztworów (kolejnego dnia), aby potwierdzić, że jony siarczanowe(IV) przereagowały w pełni do jonów siarczanowych(VI), a stężenia w roztworach pozostały bez zmian.

Ponieważ zauważono, że filtry MCE mają tendencję do kruszenia się i łamania, w dalszej części badań i walidacji metody zastosowano filtry z włókna szklanego.

Krzywa kalibracyjna i precyzja oznaczeń

Do sporządzenia krzywej kalibracyjnej przygotowano sześć roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach jonów siarczanowych(VI): 5,0 µg/ml; 10,0 µg/ml; 20,0 µg/ml; 40,0 µg/ml; 80,0 µg/ml; 120,0 µg/ml oraz próbkę zerową będącą wodą

Tabela 2. Badanie pochłaniania ditlenku siarki (SO₂) na zaimpregnowane filtry z włókna szklanego i MCE metodą jonowej chromatografii cieczowej

Table 2. Testing sulfur dioxide (SO₂) absorption on impregnated fiberglass filters and MCE with ion liquid chromatography

Materiał filtra	Numer próbника	Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/min	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji w odniesieniu do NDS lub NDSCz	Powierzchnia pików po przepuszczeniu powietrza oraz po odjęciu wartości dla filtra zerowego, µg/ml		Przejsięcie siarczanów do drugiej warstwy, %
					I zaimpregnowany filtr	II zaimpregnowany filtr	
Włókno szklane (GF)	1a	0,5	6	2,5 NDS	44,5197	1,5825	3,55
	2a	0,5	6	1,8 NDS	26,2106	0,02305	0,09
	3a	1,5	0,25	2,5 NDSCz	9,0362	0,0256	0,28
Mieszanina estrów celulozowych (MCE)	1b	0,5	6	2,5 NDS	41,9823	2,55965	6,10
	2b	0,5	6	1,8 NDS	25,29485	0,056	0,22
	3b	1,5	0,25	2 NDSCz	7,4562	0,0234	0,31

dejonizowaną. Sporządzono trzy serie roztworów do krzywej kalibracyjnej, które poddano analizie chromatograficznej we wcześniej ustalonych warunkach. Wstrzykiwano po 50 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 2).

Współczynnik nachylenia b krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi 0,2771. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana jest wartością współczynnika korelacji. Współczynnik korelacji R wynosi 0,9996. Wyniki oznaczeń kalibracyjnych przedstawiono w tabeli 3.

W celu wyznaczenia precyzji pomiarów przygotowano roztwór podstawowy o stężeniu 1 mg/ml jonów siarczanowych. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych tak, aby przygotowane roztwory miały stężenie równe: 5,8 µg/ml; 40,0 µg/ml i 80,0 µg/ml stężenia siarczanów(VI), co odpowiada: 0,1; 0,5; 1 wartości NDS. Wykonano pomiary chromatograficzne zgodnie z ustalonymi warunkami, po dwa z każdego roztworu. Na

podstawie otrzymanych powierzchni pików (obliczonych przez program do obsługi chromatografu) obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych zestawiono w tabeli 4.

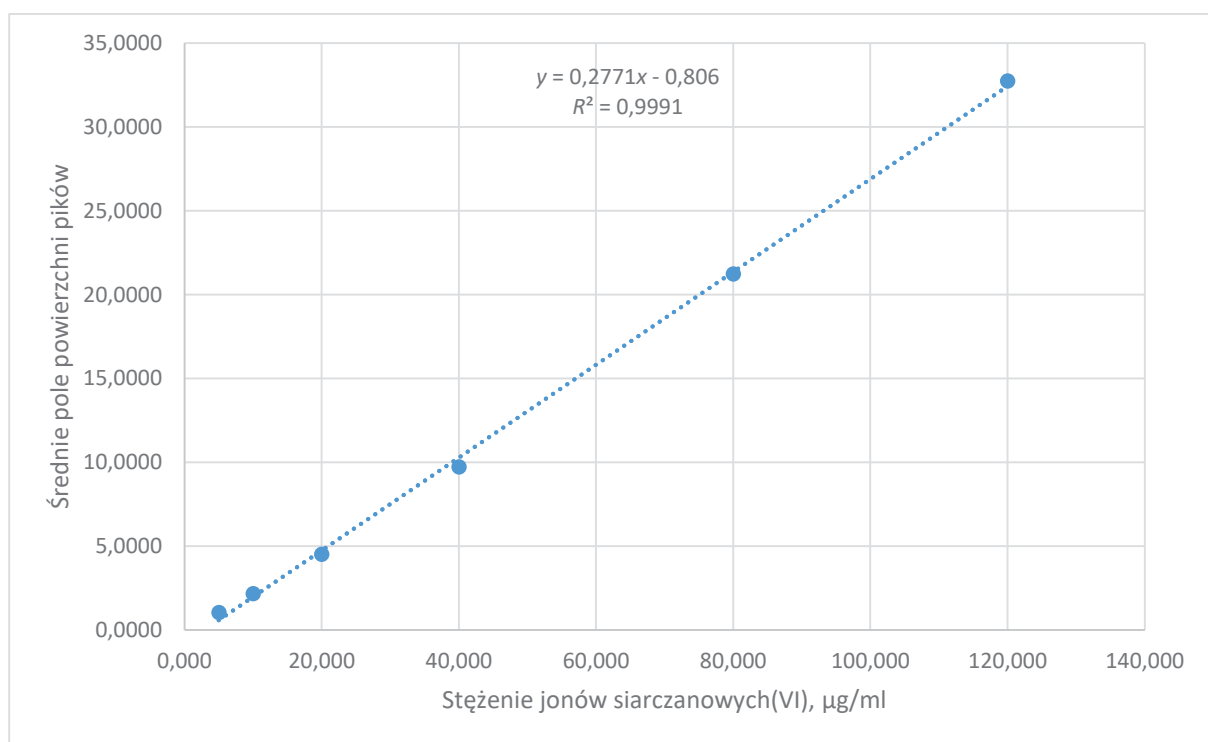
Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 0,78%; 0,52% i 0,44%.

Badanie trwałości roztworów

Trwałość przygotowanych roztworów badano w zależności od czasu ich przechowywania w chłodziarce. Wyniki wyznaczania trwałości roztworów zawierających jony siarczanowe(VI) w wodzie o stężeniu 60 µg/ml wykazały, że roztwory były trwałe do 15 dni.

Badanie trwałości próbek

Zbadano zaimpregnowane filtry, które przechowywano w eksykatorze. Filtry, na które nakropiono po 350 µl roztworu wzorcowego jonów siarczanowych(VI) o stężeniu 1 mg/ml, pozostawiono do wyschnięcia. Następnie filtry umieszczano w wodzie



Rycina 2. Krzywa wzorcową oznaczania jonów siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej

Figure 2. Calibration curve for the determination of sulfate ions with ion chromatography

Tabela 3. Wyniki oznaczeń kalibracyjnych jonów siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej
Table 3. Results of calibration determinations of sulfate ions with ion chromatography

Stężenie siarczanów(VI), µg/ml	Średnia powierzchnia pików (y_{sr}) wg wskazań analitycznej stacji komputerowej			Średnia powierzchnia z serii I–III ($y_{sr\text{I–III}}$)	Odchylenie standardowe, S	Współczynnik zmienności, V , % $V = (S/y_{sr\text{I–III}})100\%$	Współczynnik kalibracji, b $f(c) = y/x$
	I seria	II seria	III seria				
5,000	1,0181	1,0349	1,0407	1,0312	0,012	1,14	0,2062
10,000	2,1267	2,1570	2,1738	2,1525	0,024	1,11	0,2152
20,000	4,4763	4,5499	4,5092	4,5118	0,037	0,82	0,2256
40,000	9,6431	9,6991	9,8091	9,7171	0,084	0,87	0,2429
80,000	21,2681	21,2203	21,1915	21,2266	0,039	0,18	0,2653
120,000	32,4822	32,8034	32,8844	32,7233	0,213	0,65	0,2727
Krzywa kalibracji $y = bx + a$	$y = 0,2758x - 0,8033$	$y = 0,2775x + 0,8091$	$y = 0,2780x + 0,8055$	$y = 0,2771x + 0,8060$			
Współczynnik korelacji, r	0,9996	0,9995	0,9995	0,9996			
Średnia wartość współczynnika kalibracji							0,2380
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, S_b							0,0270
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji, n_{kal} , %							11,36

Tabela 4. Precyzja oznaczeń jonów siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej
Table 4. Precision of sulfate(VI) ion determinations with ion chromatography

Roztwór o stężeniu 0,1 NDS		Roztwór o stężeniu 0,5 NDS		Roztwór o stężeniu 1 NDS	
Średnia powierzchnia pików		średnia powierzchnia pików		średnia powierzchnia pików	
I seria		II seria		III seria	
1,1718		9,4572		20,6754	
1,1716		9,4953		20,6598	
1,1840		9,5346		20,6750	
1,1732		9,5338		20,7169	
1,1720		9,5836		20,8728	
1,1609		9,5703		20,5649	
1,1544		9,6121		20,7549	
1,1762		9,5461		20,6271	
Średnia powierzchnia	1,1705	średnia powierzchnia	9,5416	średnia powierzchnia	20,6933
Odchylenie standardowe, S	0,0091	odchylenie standardowe, S	0,0492	odchylenie standardowe, S	0,0920
Współczynnik zmienności, n_1 , %	0,78	współczynnik zmienności n_2 , %	0,52	współczynnik zmienności n_3 , %	0,44
Średnia precyzja średni współczynnik zmienności dla zakresu $n_{zakresu}$, %			0,6		
Całkowita precyzja badania średni współczynnik zmienności V_c , %			5,0		

dejonizowanej z dodatkiem nadtlenu wodoru i poddawano działaniu ultradźwięków w temperaturze 80°C tak jak w przypadku przygotowania próbek właściwych. Otrzymane roztwory analizowano chromatograficznie. Ilość jonów siarczanowych(VI) ekstrahowanych z filtrów nie zmieniła się powyżej 5%, zatem próbki są trwałe przez 15 dni.

Badanie wydajności odzysku

W celu wyznaczenia współczynnika odzysku jonów siarczanowych(VI) z filtrów z włókna szklanego przeprowadzono badania na trzech poziomach stężeń. Na zaimpregnowane filtry pokryte węglanem sodu (po sześć próbek dla każdego poziomu

stężeń) nanoszono po: 70 µl (0,2 NDS), 350 µl (1 NDS), 700 µl (2 NDS) roztworu wzorcowego jonów siarczanowych(VI) o stężeniu 1 mg/ml. Filtry po wyschnięciu poddano desorpcji z wykorzystaniem 6 ml wody dejonizowanej. Tak przygotowane próbki poddano działaniu ultradźwięków w temperaturze 80°C przez 60 min. W ten sposób otrzymane roztwory filtrowano przez filtr strzykawkowy, a następnie poddawano analizie chromatograficznej. Do desorpcji zastosowano tylko wodę dejonizowaną, ponieważ wcześniej zbadano, że dodanie nadtlenu wodoru o stężeniu 30% do wody dejonizowanej nie ma wpływu na odzysk jonów siarczanowych(VI) i podczas badania wydajności odzysku można pominąć dodawanie nadtlenu wodoru.

Uzyskane w ten sposób roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Dodatkowo dla każdego poziomu przygotowano po trzy roztwory porównawcze o stężeniach odpowiadających: 0,2 NDS, 1 NDS i 2 NDS. Wyznaczony odzysk był na poziomie: 1,01; 1,02; 1,01 odpowiednio dla 0,2; 1 i 2 NDS. Współczynnik zmienności odzysku wyniósł odpowiednio: 0,94%; 4,47%, 2,10%.

Wyznaczanie granicy oznaczania

Do wyznaczania wartości granicy wykrywalności (LOD) zastosowano wzór uwzględniający wartości odchylenia standardowego sygnału ślepej próby i nachylenie krzywej kalibracyjnej:

LOD = (3,3 · s) / b

gdzie:

- b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej,
- s – odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych.

W celu obliczenia odchylenia standardowego wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych przeprowadzono dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni piku przy czasie retencji badanego analitu dla trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób (próbka przygotowana w identyczny sposób, jak próbka rzeczywista, bez analitu).

Granice oznaczalności (LOQ) obliczono, korzystając z zależności:

LOQ = 3 · LOD

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482 z zastosowaniem chromatografu jonowego z detektorem konduktometrycznym, w wyznaczonych warunkach pracy chromatografu zoptymalizowanych do oznaczania jonów siarczanowych(VI) w obecności innych jonów mogących występować w powietrzu.

Dane walidacyjne dla metody oznaczania ditlenku siarki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Parametry walidacyjne metody oznaczania ditlenku siarki (SO₂)
Table 5. Validation parameters for the sulfur dioxide (SO₂) determination method

Walidowane parametry	Wyznaczona wartość
Zakres pomiarowy metody	0,13 ÷ 2,60 mg/m ³ dla próbki powietrza 180 l 1,35 ÷ 5,40 mg/m ³ dla próbki powietrza 22,5 l
Ilość pobranego powietrza	180 l lub 22,5 l
Zakres krzywej wzorcowej	5,0 ÷ 120,0 µg/ml
Granica wykrywalności	0,017 µg/ml
Granica oznaczalności	0,050 µg/ml
Całkowita precyzja badania	5,04%
Względna niepewność całkowita	11,09%
Niepewność rozszerzona	22,17%

PODSUMOWANIE

Opracowano nową metodę oznaczania ditlenku siarki w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii jonowej. Metoda polega na zatrzymaniu ditlenku siarki obecnego na stanowiskach pracy na zaimpregnowanym węglanem sodu filtrze z włókna szklanego, desorpcji wodą dejonizowaną z dodatkiem nadtlenu wodoru i analizie chromatograficznej powstałych w wyniku reakcji jonów siarczanowych. Metoda umożliwia oznaczanie ditlenku siarki w zakresie stężeń

$0,13 \div 2,6 \text{ mg/m}^3$, co odpowiada $1/10 \div 2$ obowiązującej wartości NDS oraz w zakresie stężeń $1,35 \div 5,40 \text{ mg/m}^3$, co odpowiada zakresowi $1/2 \div 2$ obowiązującej wartości NDSC. W tym zakresie stężeń metodę poddano walidacji zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. Wyznaczono takie parametry walidacyjne, jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita i niepewność rozszerzona.

PIŚMIENNICTWO

Bęś A., Baciak M. (2015). Oddziaływanie dwutlenku siarki na wybrane gatunki liściastych drzew leśnych. *Przegl. Nauk. Inż. Kształt. Środow.* 24(2), 155–166.

Chemical Book (2025). Sulfur dioxide. https://www.chemical-book.com/ProductChemicalPropertiesCB4323183_EN.htm [dostęp: 19.03.2025].

ChemPył (2025). Ditlenek siarki. https://www.ciop.pl/CIOP-PortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P20200153841377519058042&idcz=207 [dostęp: 19.03.2025].

EPA, U. S. Environmental Protection Agency (2025). Sulfur Dioxide Basics. <https://www.epa.gov/so2-pollution/sulfur-dioxide-basics> [dostęp: 19.03.2025].

GESTIS, Substance Database (2025). Sulfur dioxide. <https://gestis-database.dguv.de/data?name=001020> [dostęp: 19.03.2025].

ISO 21438-2:2024 Workplace atmospheres — Determination of inorganic acids by ion chromatography Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid).

Kalina A. (2000). Ditlenek azotu i ditlenek siarki – metoda oznaczania z zastosowaniem próbników pasywnych. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 3(25), 65–71.

Khuntia A., Ghosh S., Mitra J. i in. (2020). Food preservatives: food application, legislation and preservative techniques, trends prospect. In: P.K. Paul, M.K. Mahawar, A. Mani et al. (eds.). *Trends and prospects in food technology, processing and preservation*. New Delhi, pp. 59–76.

Kowalska J., Lis M., Biesaga M. (2021). Determining potassium bromate in the inhalable aerosol fraction in workplace air with ion chromatography. *Saf. Health Work* 12(2), 209–216. DOI: 10.1016/j.shaw.2020.12.005.

Kozak M. (2018). Rozwój metod oznaczania siarki w paliwach i w komponentach paliw technikami spektrometrii atomowej. *Nafta-Gaz* 8, 619–624.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1994). Method no. 6004. Sulfur dioxide. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94.

PN-EN 482:2021 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.

PN-Z-04015-12:1996 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie dwutlenku siarki na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną z parazaniliną.

PN-Z-04015-4:1994 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie dwutlenku siarki na stanowiskach pracy metodą turbidymetryczną.

Pośniak M., Pestka-Pędziwiatr B. (2012). Kwas siarkowy(VI) – frakcja torakalna – metoda oznaczania. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 1(71), 97–103.

PubChem (2025). Sulfur dioxide. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfur-Dioxide> [dostęp: 19.03.2025].

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 ze zm.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (tekst mający znaczenie dla EOG). (*Dz. Urz. UE* L 353 z 31.12.2008, ze zm.

Simmons M.K. (2007). Sulfur dioxide. Method no. 1011. Occupational Safety and Health Administration. Methods Development Team, Industrial Hygiene Chemistry Division, OSHA Salt Lake Technical Center. Sandy, Utah, 84070-6406. <https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-1011.pdf> [dostęp: 19.03.2025].

Starek A. (2009). Ditlenek siarki. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 3(61), 25–49.

Sumińska T., Gajownik B. (2014). Porównanie spektrofotometrycznych metod oznaczania zawartości dwutlenku siarki w cukrze białym. *Post. Nauki Technol. Przem. Roln. Spożyw.* 2–4(69), 83–93.

PROCEDURA OZNACZANIA DITLENKU SIARKI W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ CHROMATOGRAFU JONOWEGO Z DETEKTOREM KONDUKTOMETRYCZNYM

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości ditlenku siarki (numer CAS: 7446-09-5) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu jonowego z detektorem konduktometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Metody nie stosuje się w obecności kwasu siarkowego(IV), kwasu siarkowego(VI) oraz ich soli.

Najmniejsze stężenie ditlenku siarki, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w normie, wynosi $0,13 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 180 l) oraz $1,35 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki chwilowej o objętości 22,5 l).

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 zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu ditlenku siarki na zaimpregnowanym węglanem sodu filtrze z włókna szklanego, wymyciu wodą dejonizowaną (z dodatkiem nadtlenu wodoru) powstałych w wyniku reakcji jonów siarczanowych(VI) i analizie chromatograficznej.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do przygotowania roztworów, mycia kolb i naczynek należy stosować wodą dejonizowaną o odpowiedniej czystości, zwaną w dalszej części normy wodą, oraz odczynniki wyłącznie spektralnie czyste i certyfikowane wzorce, o ile nie zaznaczono inaczej.

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi i substancjami niebezpiecznymi należy

wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

4.1. Roztwór buforowy

Roztwór o składzie $0,45 \text{ mol/l}$ węglanu(IV) sodu i $0,14 \text{ mol/l}$ wodorowęglanu sodu. Dopuszcza się stosowanie gotowego roztworu dostępnego w handlu.

4.2. Faza ruchoma

Do kolby miarowej o pojemności 1000 ml odmierzyć 10 ml roztworu buforowego wg punktu 4.1 i dopełnić do kreski wodą. Roztwór dobrze wymieszać i przenieść do pojemnika stanowiącego wyposażenie chromatografu. Tak przygotowany roztwór zawiera węglan(IV) sodu o stężeniu $4,5 \text{ mmol/l}$ i wodorowęglan sodu o stężeniu $1,4 \text{ mmol/l}$.

Roztwór zachowuje trwałość przez 1 tydzień.

4.3. Węglan(IV) sodu bezwodny o zawartości $\geq 99,5\%$

4.4. Gliceryna

4.5. Roztwór węglanu(IV) sodu

do impregnowania filtrów kwarcowych

Do impregnowania filtrów z włókna szklanego stosować roztwór węglanu(IV) sodu o stężeniu około $0,24 \text{ mol/l}$ przygotowany w następujący sposób: do kolby miarowej o pojemności 1000 ml dodać 25 g węglanu sodu wg punktu 4.3, 20 ml gliceryny wg punktu 4.4 i dopełnić do kreski wodą.

4.6. Roztwór wzorcowy jonów siarczanów(VI)

Stosować dostępne w handlu roztwory wzorcowe jonów siarczanowych(VI) do chromatografii jonowej o stężeniu 1 mg/ml .

4.7. Nadtlenek wodoru

Stosować dostępny w handlu roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 30% w wodzie.

4.8. Roztwory wzorcowe robocze jonów siarczanowych(VI)

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 50 μl ; 100 μl ; 200 μl ; 400 μl ; 800 μl i 1200 μl roztworu wzorcowego podstawowego jonów siarczanowych(VI) wg punktu 4.6, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Stężenie jonów siarczanowych(VI) w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 5 $\mu\text{g/ml}$; 10 $\mu\text{g/ml}$; 20 $\mu\text{g/ml}$; 40 $\mu\text{g/ml}$; 80 $\mu\text{g/ml}$ i 120 $\mu\text{g/ml}$.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 15 dni.

4.9. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm i wielkości porów 1,0 μm . Czystość filtrów (zawartość jonów siarczanowych(VI)) należy sprawdzać dla każdej nowej partii przed ich impregnacją.

Na filtry nanieść po 400 μl roztworu węglanu(IV) sodu wg punktu 4.5 i pozostawić do wyschnięcia w eksykatorze. Suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Przygotowane filtry przechowywane w temperaturze pokojowej zachowują trwałość przez 15 dni.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

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 siarczanowych(VI) w obecności innych nieorganicznych anionów, np. kolumna anionowa o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm.

5.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 6.

5.4. Filtry strzykawkowe

Filtry strzykawkowe z poli(tetrafluoroetyleny) o średnicy porów 0,45 μm i 25 mm, sprawdzone dla stosowanej partii pod względem zawartości jonów siarczanowych(VI).

5.5. Oprawki do filtrów

Oprawki wykonane z materiału, który nie reaguje z kwasami, np.: poli(tetrafluoroetyleny), innych polimerów fluorowanych, poli(chlorku winylu), polietyleny, polipropylenu i poliwęglanu.

5.6. Kolby polipropylenowe

Kolby miarowe z polipropylenu o pojemności, w mililitrach: 10, 25, 100, 1000.

5.7. Naczynka

Naczynka z polipropylenu z nakrętkami.

5.8. Pipety

Pipety automatyczne o pojemności: 2 ÷ 20 μl , 20 ÷ 200 μl , 100 ÷ 1000 μl i 1 ÷ 10 ml.

5.9. Łaźnia ultradźwiękowa

Łaźnia ultradźwiękowa z możliwością grzania do około 80°C.

5.10. Eksykator

5.11. Pęseta

Stosować pęsetę, aby zminimalizować ryzyko uszkodzenia lub zanieczyszczenia filtrów wg punktu 4.9 i oprawek do filtrów wg punktu 5.5.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek przez impregnowany filtr wg punktu 4.9 umieszczony w oprawce wg punktu 5.5 przepuścić do 180 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości (nie większym niż 500 ml/min) za pomocą pompy wg punktu 5.3. Dla próbek chwilowych za pomocą pompy wg punktu 5.3 przepuścić do 22,5 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 1500 ml/min.

Pobrane próbki przechowywane w temperaturze pokojowej zachowują trwałość przez 15 dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielenie jonów siarczanowych(VI) od innych anionów nieorganicznych występujących w badanym powietrzu, indywidualnie dla stosowanego chromatografu i kolumny chromatograficznej.

W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 7.2, optymalne warunki oznaczania są następujące:

- | | |
|------------------------------------|--------------------------------|
| – temperatura kolumny | 30°C |
| – faza ruchoma | wg punktu 4.2 |
| – strumień objętości fazy ruchomej | 1,2 ml/min |
| – detektor | konduktometryczny z supresorem |
| – natężenie prądu | 31 mA |
| – dozowanie próbki | 50 μl . |

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych jonów siarczanowych(VI) wg punktu 4.8. Z każdego roztworu wzorcowego wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcowania, odkładając na osi odciętych stężenie jonu, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie pola powierzchni pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 6 przy pomocy pęsety wg punktu 5.11 z oprawki wg punktu 5.5 przenieść filtr wg punktu 4.9 do naczynka wg punktu 5.7 i dodać 0,1 ml nadtlenu wodoru wg punktu 4.7 i 5,9 ml wody. Jednocześnie w celu sporządzenia roztworu próbki ślepej laboratoryjnej postępować w identyczny sposób z nieużywanym impregnowanym filtrem wg punktu 4.9. Tak przygotowane próbki poddać działaniu fal ultradźwiękowych przez 1 h. W tym czasie podgrzewać wodę w łaźni ultradźwiękowej do około 80°C, a następnie po ostygnięciu roztworów przesączyć je znad filtrów przez filtry strzykawkowe wg punktu 5.4. Otrzymane roztwory analizować chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 7.

Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między poszczególnymi wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej.

Stężenie jonów siarczanowych(VI) w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowania, w mikrogramach na mililitr.

10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na sześć impregnowanych filtrów wg punktu 4.9 nanieść po 350 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 4.6. Aby uniknąć zalania filtra, należy nakraplać roztwór partiami (np. po 50 µl) i czekać do wyschnięcia. Przygotować siódmy filtr wg punktu 4.9 będący próbką kontrolną. Filtry pozostawić w temperaturze pokojowej do następnego dnia lub do pełnego wyschnięcia. Po wyschnięciu filtry

przenieść do naczynek wg punktu 5.7, a następnie dodać 0,1 ml nadtlenu wodoru wg punktu 4.7 i 5,9 ml wody. Próbkę poddać działaniu fal ultradźwiękowych przez 60 min w temperaturze około 80°C, następnie po ostygnięciu roztworów przesączyć je znad filtrów przez filtry strzykawkowe wg punktu 5.4. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanych substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie po 350 µl roztworu wzorcowego jonów siarczanowych(VI) wg punktu 4.6 oraz dodanie 0,1 ml nadtlenu wodoru wg punktu 4.7 i 5,55 ml wody.

Uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 9.

Współczynnik odzysku dla jonów siarczanowych(VI) (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{(P_d - P_o)}{P_p}$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików jonu na chromatogramach roztworów po odzysku,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji jonu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików jonu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla jonu siarczanowego(VI) ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów wg punktu 4.9.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie ditlenku siarki (X) oznaczane jako jony siarczanowe(VI) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_b)}{V \cdot \bar{d}} \cdot F \cdot v$$

w którym:

C – stężenie jonu siarczanowego(VI) w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr,

C_b – stężenie jonu siarczanowego(VI) w roztworze próby ślepej, w mikrogramach na mililitr,

- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- v – objętość wody i nadtlenu wodoru użytych do odzysku z filtra, w mililitrach,
- d – średnia wartość współczynnika odzysku,
- F – współczynnik konwersji (przeliczenia stężenia jonów siarczanowych(VI) na stężenie ditlenku siarki) = 0,66.

Jeśli tak stanowią przepisy krajowe, wynik oznaczania stężenia substancji, w miligramach na metr sześcienny, sprowadzić do określonych warunków odniesienia, np. temperatury 20°C i ciśnienia 101,3 kPa.