



Oznaczanie ozonu w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Determination of ozone in workplace air

PAWEŁ WASILEWSKI

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

e-mail: pawas@ciop.pl

MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA

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

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

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

Numer CAS 10028-15-6

Streszczenie

Ozon to bezbarwny lub przy dużym stężeniu – niebieskawy gaz o charakterystycznym zapachu. Jest sklasyfikowany jako substancja mogąca powodować pożar, utleniacz, powodująca poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu, której wdychanie grozi śmiercią, powodująca uszkodzenie narządów, działająca toksycznie na organizmy wodne. Ze względu na właściwości bakteriobójcze służy do dezynfekcji powietrza oraz wody. Jest również wykorzystywany w procesach technologicznych jako silny utleniacz. Celem badań było opracowanie metody oznaczania ozonu do oceny narażenia zawodowego w zakresie $1/10 \div 2$ wartości NDS. Metoda ta polega na impregnacji filtra z włókna szklanego przy użyciu roztworu zawierającego azotan(III) sodu i przepuszczeniu przez filtr umieszczony w próbniku kasetowym odpowiedniej objętości powietrza, a następnie wymywaniu z wykorzystaniem wody dejonizowanej i analizie z wykorzystaniem chromatografii jonowej. Metoda umożliwia oznaczanie ozonu w powietrzu w zakresie stężeń $0,015 \div 0,30 \text{ mg/m}^3$. Metoda została poddana walidacji zgodnie z normą PN-EN 482. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu i inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: ozon, chromatografia jonowa, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Ozone is a colorless or at high concentrations - a bluish gas with a characteristic odor. It is classified as a substance that can cause fire, an oxidant, causes severe skin burns and eye damage, is fatal if inhaled, causes damage to organs, and is toxic to aquatic organisms. Due to its antibacterial properties, it is used to sanitize air and water. It is also used in technological processes as a strong oxidizer. The aim of the study was to develop a method for determining ozone to assess occupational exposure within $1/10-2$ of the MAC. The method involves impregnating a fiberglass filter with a solution containing sodium nitrate(III), then passing an appropriate volume of air through the filter placed in a cassette sampler. This is followed by washing with deionized water and analysis using ion chromatography. The method allows the determination of ozone in

¹ Opracowano i wydano 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.

air in the concentration range from 0.015 to 0.30 mg/m³. The method has been validated in accordance with PN-EN 482. The scope of the article includes occupational safety and health issues that are the subject of research in health sciences and environmental engineering.

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

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

WPROWADZENIE

Ozon jest bezbarwnym lub niebieskawym gazem (w zależności od stężenia), który skrapla się do ciemnoniebieskiej cieczy. Ma charakterystyczny zapach wyczuwalny w powietrzu przy stężeniu powyżej 2 ppm. Jest powszechnie wykorzystywany podczas dezynfekcji powietrza oraz wody. Ozon składa się z trzech cząsteczek tlenu, więc jego masa molowa wynosi 48 g/mol. Temperatura wrzenia wynosi 112°C, a temperatura topnienia – 192°C (ChemPył 2024; GESTIS 2024; PubChem 2024; US EPA 1998).

Ozon jest wytwarzany głównie z wykorzystaniem dwóch rodzajów generatorów ozonu. Mechanizm działania pierwszego typu generatorów polega na przepuszczaniu powietrza między dwoma elektrodami podłączonymi do źródła prądu zmiennego, wymagane jest wysokie napięcie pomiędzy płytkami. Drugi typ generatorów ozonu wykorzystuje światło ultrafioletowe przy długości fali światła 185 nm. Ozon powstaje również jako produkt uboczny podczas spawania łukiem gazowo-metalowym (MIG/MAG), zwłaszcza przy spawaniu aluminium (Kogelschatz 1988; PubChem 2024).

Ze względu na właściwości bakteriobójcze i utleniające jest wykorzystywany do dezynfekcji wody oraz powietrza, jako wybielacz podczas przetwarzania mąki, cukru, skrobi, odzieży, papieru, ceramiki oraz do przyspieszania starzenia alkoholu i drewna. Ozon wykorzystuje się do reakcji ozonolizy, która polega na identyfikacji wiązań podwójnych w związkach węglowodorowych. Ozon reaguje z węglowodarami o podwójnym wiązaniu, dając nietrwały ozonok, który rozpada się do aldehydu. Przy obecnych metodach analitycznych ozonoliza jest bardzo rzadko stosowana. Ozon wykorzystuje się jako utleniacz w przemysłowej chemii organicznej (GESTIS 2024; PubChem 2024).

Ozon jest zarejestrowany zgodnie z rozporządzeniem REACH i jest produkowany i/lub

importowany do europejskiej przestrzeni ekonomicznej w ilości $\geq 1000 \div < 10\ 000$ ton rocznie (ECHA 2024).

Zgodnie z informacjami zawartymi na stronie Europejskiej Agencji Chemikaliów do ozonu przypisano następujące zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia (ECHA 2024):

- H270: Może spowodować lub intensyfikować pożar; utleniacz
- H314: Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu,
- H330: Wdychanie grozi śmiercią
- H372: Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie,
- H400: Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne
- H410: Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Obecnie ustalona wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla ozonu w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 0,15 mg/m³. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie została ustalona (Rozporządzenie... 2018).

Zgodnie z literaturą światową do oznaczania ozonu w powietrzu na stanowiskach pracy stosuje się metodę zaproponowaną przez Europejską Agencję Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy. Metoda ta polega na impregnacji filtra z włókna szklanego przy użyciu roztworu zawierającego azotan(III) sodu, następnie przepuszczeniu przez filtr umieszczony w próbniku kasetowym odpowiedniej objętości powietrza. Ozon zawarty w powietrzu, zgodnie ze swoimi właściwościami utleniającymi, utlenia znajdujący się na zaimpregnowanym filtrze azotan(III) sodu, który przechodzi w jon azotanowy(V).

Następnie filtr wytrząsa się w wodzie dejonizowanej w celu desorpcji otrzymanego jonu azotanowego, a odfiltrowany roztwór poddaje się analizie

z wykorzystaniem chromatografii jonowej. Kolumnę wymywa się roztworem 2,7 mmol Na_2CO_3 /0,3 mmol NaHCO_3 (OSHA 1985).

Istnieją również metody bezpośrednie oznaczania ozonu, jedną z takich metod jest rurka Draegera do oznaczania ozonu. Metoda ta polega na przepuszczeniu przy użyciu specjalnej pompki odpowiedniej ilości powietrza przez rurkę, a następnie odczytaniu odpowiedniej wartości zgodnie z barwną reakcją (SKC Inc. 2024). Są również elektroniczne mierniki ozonu, które zapisują odczyt ozonu w interwałach czasowych (da Silveira Petrucci i in. 2022). Kolejną metodą bezpośrednią jest wykorzystanie papierka wskaźnikowego do oznaczeń ilościowych ozonu (Macherey-Nagel 2024).

W Polsce do oznaczania ozonu wykorzystywano normę PN-Z-04007-2:1994 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości ozonu – Oznaczanie ozonu w obecności tlenków azotu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną w świetle widzialnym. Metoda ta polega na pobieraniu powietrza do płuczki zawierającej jodek potasu, następnie zawartość ozonu określa się metodą jodowo-skrobiową. Oznaczalność tej metody wynosi 0,025 mg/m^3 , co nie spełnia wymagań odnośnie do oznaczalności.

Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania ozonu w zakresie $1/10 \div 2$ wartości NDS, co odpowiada stężeniom $0,015 \div 0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$, a także wyznaczenie parametrów walidacyjnych oraz ustalenie warunków pobierania próbek powietrza.

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

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf jonowy Dionex ICS-500 z automatycznym podajnikiem próbek Dionex AS-AP, supresorem ASRS 300 (4 mm) oraz detektorem konduktometrycznym (Thermo Fisher Scientific, USA). Do oznaczania substancji zastosowano kolumnę anionową IonPac AS22 (długość 250 mm, średnica wewnętrzna 4 mm, średnica ziarna 6 μm) z kolumną ochronną AG22 (długość 50 mm, średnica wewnętrzna 4 mm, średnica ziarna 11 μm), (Thermo Fisher Scientific,

USA). Do pobierania próbek powietrza stosowano pompy ssące Gilian LFS-113DC (Sensidyne, USA). Do przeprowadzenia ekstrakcji analitu z sorbentów stosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorzec odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Do produkcji ozonu stosowano generator ozonu model GL3188 (Xtech, Polska). Do suszenia filtrów wykorzystano piec muflowy model P330 (Nabertherm, Niemcy).

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: roztwór wzorcowy anionów nieorganicznych Dionex Combined Seven Anion Standard II zawierający: F^- (20 mg/l), Cl^- (100 mg/l), NO_2^- (100 mg/l), Br^- (100 mg/l), NO_3^- (100 mg/l), PO_4^{2-} (200 mg/l), SO_4^{2-} (100 mg/l), (Thermo Scientific, USA), roztwór wzorcowy azotanów o stężeniu 1000 mg/l (Sigma-Aldrich, USA), wodę dejonizowaną otrzymywaną w dwustopniowym systemie oczyszczania w aparacie Milli-Q, o oporze właściwym 18,2 $\text{M}\Omega$ do przygotowywania wszystkich roztworów, azotan(III) sodu czysty (Merck, USA), węglan potasu (Sigma-Aldrich, USA), glicerynę (Merck, USA). Stosowano również filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm (SKC, USA), oprawki do filtrów o średnicy 37 mm (SKC, USA), filtry strzykawkowe teflonowe (PTFE, o średnicy 25 mm i średnicy porów 0,45 μm) firmy Bio-Sens (Polska), kolby polietylenowe (Brand, Niemcy) oraz pipety automatyczne (Brand, Niemcy).

Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

Oznaczanie ozonu w roztworach wodnych wykonywano metodą chromatografii jonowej (IC) z detekcją konduktometryczną. Wykorzystywano kolumnę anionową IonPac AS22 (250 mm $\times$ 4 mm) z kolumną ochronną AG22 (50 mm $\times$ 4 mm).

W badaniach przyjęto podstawowe parametry opisane w piśmiennictwie (ISO 21438-2:2024; Kowalska i in. 2021; Pośniak, Pestka-Pędziwiatr 2012) i parametry wyznaczone eksperymentalnie przez optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy:

- temperatura kolumny 30°C
- faza ruchoma 4,5 mM Na_2CO_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 μ l
- czas analizy 15 min.

Sprawdzono, czy dla powyższych parametrów oznaczania inne jony mogące występować w powietrzu będą miały różny czas retencji. Zastosowane warunki rozdzielania chromatograficznego pozwalają na oznaczanie jonów: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} (ryc. 1).

Przygotowanie impregnowanych filtrów z włókna szklanego

Przemyto filtry z włókna szklanego w trzech zlewkach z wodą dejonizowaną, każdy filtr myto kolejno w każdej zlewce, a następnie suszono w 100°C w piecu. Przygotowano roztwór do impregnacji filtrów: do kolby miarowej o pojemności 100 ml dodano 0,3 g azotynu sodu, 0,28 g węglanu potasu, 1 ml gliceryny i dopełniono do kreski wodą dejonizowaną.

Filtry po wystygnięciu impregnowano z użyciem 0,4 ml roztworu do impregnacji. Tak przygotowane filtry suszono w eksykatorze z atmosferą azotu. Filtry można umieścić od razu w kasetach (po dwa filtry w kasecie) lub w aluminiowych torbach i szczelnie zamknąć.

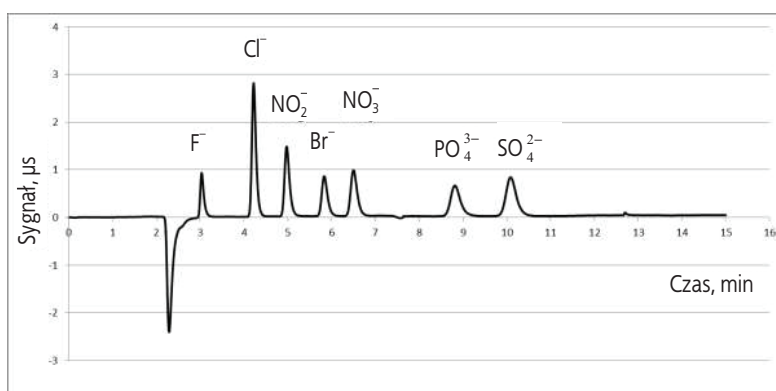
Pobieranie próbek powietrza

Ozon występuje w powietrzu na stanowiskach pracy w formie gazowej, do pobierania próbek powietrza zastosowano zaimpregnowane filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm umieszczone w kasecie do pobierania próbek powietrza. Kasety zostały połączone z aspiratorem o przepływie 250 ml/min przy pobieraniu powietrza przez 6 h (90 l).

W związku z brakiem możliwości nakroplenia ozonu na filtry ze względu na jego stan skupienia wykorzystano generator ozonu. Przy założeniu, że ozon przereagowuje z azotanem(III) sodu na zaimpregnowanych filtrach, jak zostało opisane w literaturze (OSHA 1985), pobierano próbki powietrza w półotwartej komorze. Przez filtry przepuszczano powietrze ze stałym strumieniem powietrza o przepływie 250 ml/min przez 6 h (90 l). Następnie produkt reakcji ozonu z azotynem poddano desorpcji z wykorzystaniem 5 ml wody dejonizowanej przez 30 min na wytrząsarce. Tak otrzymany roztwór filtrowano przez filtr strzykawkowy.

Równolegle pobierano powietrze na filtry i próbki przygotowane w taki sam sposób, lecz w pomieszczeniu, gdzie nie działał generator ozonu – tzw. próba ślepa. Wartości stężeń otrzymanych dla próby ślepej odjęto od mierzonych wartości właściwych próbek powietrza.

Analiza otrzymanych roztworów metodą cieczowej chromatografii jonowej z zastosowaniem opisanych wyżej parametrów wykazała, że ozon nie przechodzi do drugiego filtra w ilości większej niż 10%, a stężenie azotanów odpowiada około 1,2 wartości NDS dla ozonu. Pobrano powietrze



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 a standard solution of anions 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)

zawierające ozon w ilości przekraczającej znacząco wartość 2 NDS; na tych próbnikach również nie wykazano, aby ozon przechodził do drugiego filtra w ilości większej niż 10%. Wyniki eksperymentu przedstawiono w tabeli 1.

Uzyskane wyniki wskazują, że ozon zatrzymuje się na pierwszym filtrze i przereagowuje do jonów azotanowych(V). W drugim zabezpieczającym filtrze nie stwierdzono obecności jonów azotanowych(V) w ilości powyżej 10% w stosunku do filtra pierwszego.

Kalibracja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano, stosując roztwory wzorcowe ozonu w wodzie dejonizowanej. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy 0,015 ÷ 0,3 mg/m³
- objętość powietrza przepuszczonego przez próbnik 90 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 5 ml.

W celu przygotowania roztworów wzorcowych do kalibracji przygotowano roztwór wzorcowy pośredni o stężeniu 0,1 mg/ml. Następnie do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzano odpowiednio: 34 µl, 44 µl, 87 µl, 174 µl, 349 µl i 698 µl roztworu wzorcowego pośredniego i uzupełniono je do kreski wodą dejonizowaną. Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych,

które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzano po 50 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach w zakresie 0,34 ÷ 6,98 µg/ml. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików i sporządzono wykres zależności powierzchni pików jonu azotanowego(V) od jego stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 2). W tabeli 2 zawarto wyniki oznaczeń kalibracyjnych. Współczynnik konwersji przeliczenia stężenia anionów azotanowych(V) na stężenie ozonu wynosi 0,7741.

Współczynnik nachylenia b krzywej kalibracji (ryc. 2) o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody wynosi 0,0046. Współczynnik korelacji r charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi 0,9998.

Precyzja

W celu wyznaczenia precyzji pomiarów przygotowano po osiem roztworów modelowych ($n = 8$) na trzech następujących poziomach stężeń: 0,34 µg/ml jonów azotanów(V); 3,49 µg/ml jonów azotanów(V) i 6,98 µg/ml jonów azotanów(V), co odpowiada: 0,1; 1,0; 2,0 wartości NDS. Każdy pomiar przeprowadzono w takich samych warunkach, jak podczas wykonywania oznaczeń kalibracyjnych. Wyniki badań precyzji przedstawiono w tabeli 3. Współczynnik zmienności dla kolejnych poziomów stężeń wynosi odpowiednio: 5,5%, 0,65% i 3,51%.

Tabela 1. Badanie pochłaniania ozonu na zaimpregnowane filtry z włókna szklanego metodą jonowej chromatografii cieczowej
Table 1. Results of absorption of ozone on impregnated glass fiber filters by ion liquid chromatography

Numer filtra	Strumień objętości powietrza, l/h	Czas, h	Przybliżone stężenie substancji w odniesieniu do NDS	Powierzchnia pików jonów azotanowych(V) w roztworach		Przejście ozonu do drugiej warstwy, %
				I filtr	II filtr	
1a	0,25	6	1,2	0,6030	0,0066	1,09
1b				0,6024	0,0212	3,52
2			9	4,5420	0,2467	5,43
3			5	2,4316	0,1051	4,32
4			30	15,3319	1,1284	7,36

Tabela 2. Wyniki oznaczeń kalibracyjnych ozonu
Table 2. Results of ozone calibration determinations

Stężenie azotanów (x), µg/ml	Średnia powierzchnia pików (y _{st}) wg wskazań analitycznej stacji komputerowej			Średnia powierzchnia z serii I-III (y _{st-III})	Odchylenie standardowe, s	Współczynnik zmienności, V, % V = (s/y _{st-III})*100%	Współczynnik kalibracji b f(c) = y/x
	I seria	II seria	III seria				
0,340	0,0544	0,0625	0,0593	0,0587	0,004	6,95	0,1727
0,440	0,0835	0,0744	0,0743	0,0774	0,005	6,83	0,1759
0,870	0,1300	0,1433	0,1533	0,1422	0,012	8,22	0,1634
1,740	0,2573	0,2590	0,2580	0,2581	0,001	0,33	0,1483
3,490	0,5075	0,5393	0,5387	0,5285	0,018	3,44	0,1514
6,980	1,0732	1,0769	1,0684	1,0728	0,004	0,40	0,1537
Krzywa kalibracji y = bx + a	y = 0,1520x - 0,0002			y = 0,1523x + 0,0046			
Współczynnik korelacji r	0,9993			0,9998			
Średnia wartość współczynnika kalibracji							
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, s _b							
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji, n _{rel} , %							
							0,1609
							0,0116
							7,2

Badanie współczynnika odzysku

W celu określenia współczynnika odzysku z filtrów z włókna szklanego dla jonów azotanowych(V) (na trzech poziomach stężeń) przeprowadzono następujące badania. Na zaimpregnowane filtry pokryte azotanem(III) sodu (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) наносzono po 87 µl (0,5 NDS) roztworu wzorcowego pośredniego o stężeniu 0,1 mg/ml jonów azotanowych(V) oraz 17,4 µl (1 NDS) i 35 µl (2 NDS) roztworu wzorcowego o stężeniu 1 mg/ml jonów azotanowych(V).

Filtry po wyschnięciu poddano desorpcji z wykorzystaniem 5 ml wody dejonizowanej przez 30 min na wytrząsarce. Tak otrzymane roztwory filtrowano przez filtr strzykawkowy, a następnie poddawano analizie chromatograficznej.

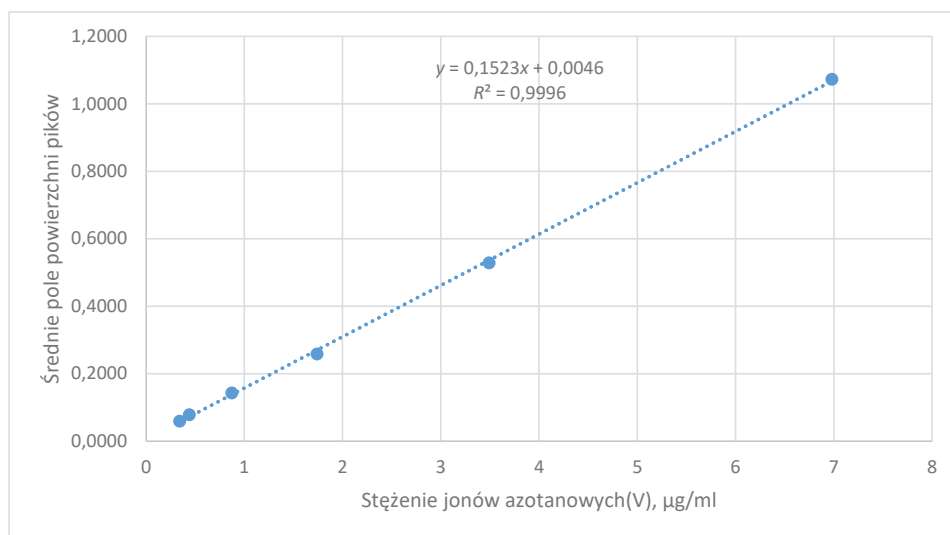
Równolegle przygotowano po trzy roztwory porównawcze dla każdego poziomu stężenia przez dodanie do kolb miarowych o pojemności 5 ml odpowiedniej objętości roztworów jonów azotanowych(V) i rozcieńczenie wodą dejonizowaną do kreski.

Dla tak otrzymanych roztworów na trzech poziomach stężeń wyznaczono odzysk: 1,06; 1,03; 0,97 oraz współczynnik zmienności odzysku: 1,15%, 0,87%, 2,43%. Średni współczynnik odzysku wyniósł 1,02. W tabeli 4 zamieszczono wyniki przeprowadzonych badań wydajności odzysku z filtrów z włókna szklanego.

Trwałość

Wyznaczono trwałość przechowywanych w laboratorium roztworów wodnych zawierających jony azotanowe(V). Wyniki przedstawiono w tabeli 7. Roztwory jonów azotanowych(V) o stężeniu 3,5 µg/ml przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach w warunkach laboratoryjnych były trwałe 3 dni, ponieważ po dłuższym czasie zmiana wyników oznaczenia stężeń przekroczyła wyznaczone wielkości średniej precyzji (tab. 5).

Zbadano również zaimpregnowane filtry, które przechowywano w eksykatorze w atmosferze ozonu. Filtry umieszczano w wodzie dejonizowanej, wytrząsano i tak jak w przypadku przygotowania próbek właściwych, otrzymane roztwory analizowano chromatograficznie. Ilość jonów azotanowych(V) ekstrahowanych z filtrów zmieniła się o 2,77% na przestrzeni 14 dni. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.



Rycina 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia jonu azotanowego(V) w roztworach wzorcowych, metodą chromatografii jonowej

Figure 2. Plot of peak area dependence of nitrate(V) ion concentration in standard solutions, by ion chromatography

Tabela 3. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych ozonu

Table 3. Precision of ozone calibration determinations

I seria roztwór o stężeniu 0,1 NDS		II seria roztwór o stężeniu 1 NDS		III seria roztwór o stężeniu 2 NDS	
średnia powierzchnia pików		średnia powierzchnia pików		średnia powierzchnia pików	
0,0581		0,5274		1,1763	
0,0542		0,5265		1,1549	
0,0578		0,5218		1,0823	
0,0559		0,5214		1,0891	
0,0572		0,5302		1,0891	
0,0535		0,5301		1,0852	
0,0616		0,5259		1,0776	
0,0518		0,5236		1,0768	
Średnia powierzchnia	0,0563	średnia powierzchnia	0,5259	średnia powierzchnia	1,1039
Odchylenie standardowe S	0,0031	odchylenie standardowe S	0,0034	odchylenie standardowe S	0,0388
Współczynnik zmienności n_1 , %	5,50	współczynnik zmienności n_2 , %	0,65	współczynnik zmienności n_3 , %	3,51
Średnia precyzja średni współczynnik zmienności dla zakresu $n_{zakresu}$, %			3,8		
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności n_c , %			6,3		

Tabela 4. Badania wydajności odzysku jonów azotanowych(V) z filtrów z włókna szklanego
Table 4. Studies of the efficiency of nitrate(V) ions recovery from glass fibers filters

Numer próbki	Stężenie 0,5 NDS					Stężenie 1 NDS					Stężenie 2 NDS				
	średnia powierzchnia pików rozтворów po odzysku	średnia powierzchnia pików rozтворów porównawczych	współczynnik odzysku	średni współczynnik odzysku	średnia powierzchnia pików rozтворów po odzysku	średnia powierzchnia pików rozтворów porównawczych	współczynnik odzysku	średni współczynnik odzysku	średnia powierzchnia pików rozтворów po odzysku	średnia powierzchnia pików rozтворów porównawczych	współczynnik odzysku	średni współczynnik odzysku	średnia powierzchnia pików rozтворów po odzysku	średnia powierzchnia pików rozтворów porównawczych	współczynnik odzysku
1	0,2630		1,06		0,5220		1,02		1,0822		1,01				
2	0,2599		1,05		0,5283		1,03		1,0476		0,98				
3	0,2553	0,2470	1,03	1,06	0,5289	0,5121	1,03	1,03	1,0049	1,0690	0,94				0,97
4	0,2627		1,06		0,5233		1,02		1,0321		0,97				
5	0,2631		1,07		0,5346		1,04		1,0424		0,98				
6	0,2616		1,06		0,5254		1,03		1,0319		0,97				
Średnia powierzchnia					średnia powierzchnia					średnia powierzchnia					1,0400
Odchylenie standardowe S					0,0030					odchylenie standardowe S					0,0253
Współczynnik zmienności v, %					1,15					współczynnik zmienności v, %					2,43

Walidacja metody

Walidację metody w celu sprawdzenia zgodności z wymaganiami normy europejskiej PN-EN 482 przeprowadzono na podstawie publikacji *Dobeckiego* (2012). Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analiz dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji ozonu uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób (tab. 7).

Uzyskane dane walidacyjne przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 5. Trwałość rozтворów ozonu w laboratorium
Table 5. Persistence of ozone solutions in the laboratory

Stężenie anionu, µg/ml	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pole powierzchni pików jonów azotanowych(V)	Zmiana, %
3,5	0	0,5132	–
	1	0,5233	1,97
	3	0,5291	3,09
	7	0,5431	5,83

Tabela 6. Trwałość zaimpregnowanych filtrów w eksykatorze w atmosferze ozonu**Table 6.** Persistence of impregnated filters in a desiccator in an ozone atmosphere

Numer próbki	Czas przechowywania, liczba dni	Powierzchnia pików dla danego filtra	Średnia powierzchnia	Zmiana powierzchni po przechowywaniu, %
1 2 3	0	0,0488 0,0465 0,0561	0,0505	0,00
1 2 3	1	0,0490 0,0492 0,0540	0,0507	0,53
1 2 3	3	0,0544 0,0490 0,0476	0,0503	-0,24
1 2 3	7	0,0515 0,0542 0,0499	0,0519	2,77
1 2 3	14	0,0489 0,0555 0,0512	0,0519	2,77

Tabela 7. Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności ozonu**Table 7.** Determination of the limit of detection and quantification of ozone

Ślepe próby		
1	2	3
Powierzchnia pików chromatograficznego o czasie retencji jonów azotanowych(V)		
0,0012	0,0017	0,0019
0,0021	0,0014	0,0035
0,0014	0,0018	0,0024
0,0031	0,0034	0,0024
0,0015	0,0011	0,0037
0,0022	0,0020	0,0018
0,0061	0,0040	0,0031
0,0013	0,0036	0,0057
0,0025	0,0041	0,0013
0,0033	0,0055	0,0012
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, S_0		
0,002	0,002	0,001
Odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych, S_0		0,001
Równanie krzywej kalibracji: $y = bx + a$		$y = 0,1523x + 0,0046$
Współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji, b		0,1523
Granica wykrywalności LOD, ng/ml		30,119
Granica oznaczalności LOQ, ng/ml		90,357

Tabela 8. Parametry walidacyjne metody oznaczania ozonu
Tabel 8. Validation parameters of the method for determining ozone

Parametr	Wyznaczona wartość
Zakres pomiarowy metody	0,015 ÷ 0,3 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	90 l
Zakres krzywej wzorcowej	0,34 ÷ 6,98 µg/ml
Granica wykrywalności	0,030 µg/ml
Granica oznaczalności	0,090 µg/ml
Całkowita precyzja badania	6,27%
Względna niepewność całkowita	13,56%
Niepewność rozszerzona	27,12%

PODSUMOWANIE

Opracowano nową metodę oznaczania ozonu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii jonowej. Zakres metody oznaczania wynosi 0,015 ÷ 0,3 mg/m³, co odpowiada zakresowi 1/10 ÷ 2 obowiązującej wartości NDS. Metoda polega na zatrzymaniu na zaimpregnowanym filtrze z włókna szklanego ozonu obecnego na stanowiskach pracy. Po desorpcji filtra oznacza się

ilościowo jony azotanowe(V) z użyciem chromatografii jonowej z detektorem konduktometrycznym. Opracowana metoda umożliwia oznaczanie ozonu na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia i może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego. Procedurę oznaczania ozonu w powietrzu na stanowiskach pracy zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

ChemPył (2024). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. CIOP-PIB, Warszawa. www.ciop.pl/chempyl [dostęp: 12.08.2024].

Dobecki M. (2012). Walidacja metod pomiarowych i szacowanie niepewności pomiaru czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy. *Med. Pr.* 63(6), 723–732.

ECHA, European Chemicals Agency (2024). Ozone, <https://echa.europa.eu/pl/registration-dossier/-/registered-dossier/22480/2/1> [dostęp: 12.08.2024].

GESTIS (2024). GESTIS Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health, Sankt Augustin, Germany [dostęp: 12.08.2024].

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).

da Silva Petruci J.F., Barreto D.N., Dias M.A. i in. (2022). Analytical methods applied for ozone gas detection: a review.

TrAC Trends Anal. Chem. 149, 116552. doi: 10.1016/j.trac.2022.116552.

Kogelschatz U. (1988). Advanced ozone generation. [W:] Process technologies for water treatment. [Red.] S. Stucki. 87–118. doi: 10.1007/978-1-4684-8556-1.

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.

Macherey-Nagel (2024). Standard test NANOCOLOR Ozone. <https://www.mn-net.com/standard-test-nanocolor-ozone-91885> [dostęp: 12.08.2024].

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1985). Method No ID-214. Ozone in workplace atmosphere (impregnated glass fiber filter). <https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-id214.pdf> [dostęp: 12.08.2024].

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04007-2:1994 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości ozonu – Oznaczanie ozonu w obecności tlenków azotu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną w świetle widzialnym.

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

PubChem (2024). Ozone, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ozone> [dostęp: 12.08.2024].

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.

SKC Inc. (2024). Draeger detector tubes, ozone. <https://www.skcinc.com/products/draeger-detector-tubes-ozone-1> [dostęp: 12.08.2024].

US EPA, U.S. Environmental Protection Agency (1998). Extremely Hazardous Substances (EHS) Chemical Profiles and Emergency First Aid Guides. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA OZONU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania ozonu (numer CAS: 10028-15-6) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie ozonu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w normie, wynosi $0,015 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 90 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 ozonu zawartego w badanym powietrzu na filtrze z włókna szklanego poprzez reakcję z azotanem(III) sodu. W wyniku reakcji powstają jony azotanowe(V), które wymywa się wodą dejonizowaną. Tak otrzymane roztwory analizuje się z wykorzystaniem chromatografii jonowej.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0001 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się substancji niebezpiecznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie substancje i roztwory należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a., wodę dejonizowaną o przewodnictwie $0,10 \mu\text{S/cm}$, zwaną w dalszej części procedury wodą, oraz certyfikowane wzorce.

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

Należy sprawdzić chromatograficznie czystość sprzętu wykonanego ze szkła i polipropylenu.

5.1. Eluent

Stosować eluent o składzie: $0,45 \text{ mol/l}$ węglanu sodu i $0,14 \text{ mol/l}$ wodorowęglanu sodu.

5.2. Roztwór eluentu jako faza ruchoma

Do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml odmierzyć 10 ml eluentu wg punktu 5.1 i dopełnić do kreski wodą. Roztwór dobrze wymieszać i przenieść do pojemnika stanowiącego wyposażenie chromatografu. Tak przygotowany roztwór zawiera węglan sodu o stężeniu $4,5 \text{ mmol/l}$ i wodorowęglan sodu o stężeniu $1,4 \text{ mmol/l}$. Roztwór jest trwały przez tydzień.

5.3. Azotan(III) sodu

5.4. Węglan potasu

5.5. Gliceryna

5.6. Roztwór do impregnowania filtrów z włókna szklanego

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml dodać 0,3 g azotanu(III) sodu wg punktu 5.3, 0,28 g węglanu potasu wg punktu 5.4 i 1 ml gliceryny wg punktu 5.5 i dopełnić do kreski wodą.

5.7. Roztwór wzorcowy jonów azotanowych(V) o stężeniu 1000 mg/l (1 mg/ml), certyfikowany wzorzec

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni jonów azotanowych(V) o stężeniu $0,1 \text{ mg/ml}$

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml dodać 10 ml roztworu wzorcowego jonów azotanowych wg punktu 5.7, następnie dopełnić wodą dejonizowaną do kreski, wymieszać. Stężenie jonów azotanowych(V) w tak przygotowanym roztworze wynosi $0,1 \text{ mg/ml}$.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze jonów azotanowych(V)

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 34 μ l, 44 μ l, 87 μ l, 174 μ l, 349 μ l, 698 μ l roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8, uzupełnić do kreski wodą dejonizowaną i wymieszać. Stężenie jonów azotanowych(V) w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 0,34 μ g/ml; 0,44 μ g/ml; 0,87 μ g/ml; 1,74 μ g/ml; 3,49 μ g/ml; 6,98 μ g/ml.

5.10. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm i wielkości porów 1,0 μ m.

5.11. Filtry impregnowane do pobierania próbek

Filtry wg punktu 5.10 trzykrotnie umyć w wodzie, następnie suszyć w suszarce w temperaturze 100°C przez 1 h i ostudzić do temperatury pokojowej. Impregnować z użyciem 400 μ l roztworu do impregnacji, suszyć i przechowywać w eksykatorze w atmosferze azotu wg punktu 6.9.

5.12. Filtry strzykawkowe

Stosować filtry strzykawkowe teflonowe o średnicy 25 mm i średnicy porów 0,45 μ m.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf jonowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz dozownikiem umożliwiającym dzielenie próbki.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie jonów azotanowych w obecności innych nieorganicznych anionów, np. kolumna anionowa o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, np. IonPac AS22, z kolumną ochronną o długości 50 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, np. AG22.

6.3. Pompa ssąca

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

6.4. Próbnik kasetowy do pobierania próbek powietrza

Stosować próbki kasetowe, które umożliwiają przepuszczenie badanego powietrza przez dwa oddzielone od siebie filtry.

6.5. Pipety automatyczne

Pipety automatyczne do cieczy o pojemności 10 ÷ 1500 μ l.

6.6. Kolby polipropylenowe

Stosować kolby pomiarowe z polipropylenu o pojemności: 10 ml, 25 ml, 100 ml, 1000 ml.

6.7. Naczynka polipropylenowe

Stosować naczynka polipropylenowe o pojemności około 5 ml z nakrętkami.

6.8. Wytrząsarka

6.9. Eksykator umożliwiający przechowywanie filtrów w atmosferze azotu

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez dwa oddzielone filtry do pobierania próbek wg punktu 5.11 umieszczone w próbniku wg punktu 6.4 przepuścić do 90 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 250 ml/min. Pobrane próbki przechowywane w eksykatorze w atmosferze azotu wg punktu 6.9 zachowują trwałość do 14 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie jonów azotanowych(V) od innych anionów nieorganicznych występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2 przykładowe warunki oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny 30°C
- faza ruchoma 4,5 mmol/l węglanu sodu i 1,4 mmol/l wodorowęglanu sodu (wg punktu 5.2)
- natężenie przepływu fazy ruchomej 1,2 ml/min
- detektor konduktometryczny z supresorem
- natężenie prądu 31 mA
- dozowanie próbki 50 μ l.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowania

Do chromatografu wprowadzić po 50 μ l roztworów wzorcowych roboczych jonów azotanowych(V) wg punktu 5.9. Z każdego roztworu wzorcowego należy 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 jonów azotanowych(V), w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywych wzorcowych.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 7 na próbnik wg punktu 6.4. przenieść oba filtry do pobierania próbek wg punktu 5.11 do dwóch naczynek wg punktu 6.7 i dodać po 5 ml wody do każdego z naczynek. Jednocześnie w celu sporządzenia roztworu próbki ślepej należy pobrać powietrze w ten sam sposób, lecz w pomieszczeniu, gdzie nie występuje ozon w powietrzu. Tak przygotowane próbki wytrząsać przez 30 min, a następnie przesączyć roztwory znad filtrów przez filtry strzykawkowe wg punktu 5.12. Otrzymane roztwory należy analizować chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8.

Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z użytych chromatografów powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie jonów azotanowych(V) w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr. Od odczytanej wartości należy odjąć wartości uzyskane dla próbek ślepych, a następnie zsumować wartości dla obu filtrów w celu uzyskania całkowitego stężenia jonów azotanowych(V).

W taki sam sposób wykonać oznaczenie jonów azotanowych(V) w roztworze dla drugiego filtra. Zawartość jonów azotanowych(V) oznaczonych z drugiego filtra po odjęciu próbki ślepej nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w pierwszym filtrze. W przeciwnym razie wynik należy uznać za orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Na sześć filtrów wg punktu 5.11 umieszczonych w naczynkach wg punktu 6.7 nanieść po 17 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.7. W siódmym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą czysty filtr wg punktu 5.10. Naczynka zamknąć

i pozostawić w temperaturze pokojowej do następnego dnia. W następnym dniu do każdego naczynka z filtrem dodać 5 ml wody i wytrząsać próbki na wytrząsarce przez 30 min, a następnie przesączyć roztwory znad filtrów przez filtry strzykawkowe wg punktu 5.12.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanych substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie po 17 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.7 do kolby pomiarowej o pojemności 5 ml i dopełnienie wodą do kreski.

Współczynnik odzysku jonów azotanowych(V) (d) obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku jonu azotanowego(V) na chromatogramach roztworów po wymywaniu wodą,
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji jonu azotanowego(V) na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia piku jonu azotanowego(V) na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika odzysku jonów azotanowych(V) ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie ozonu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny wg wzoru:

$$X = \frac{(C_1 + C_a) + (C_2 - C_b)}{V \cdot \bar{d}} \cdot F \cdot v$$

w którym:

- C_1 – stężenie jonu azotanowego(V) w roztworze do badania znad pierwszego filtra, w mikrogramach na mililitr,
- C_a – stężenie jonu azotanowego(V) w roztworze próby ślepej znad pierwszego filtra, w mikrogramach na mililitr,
- C_2 – stężenie jonu azotanowego(V) w roztworze do badania znad drugiego filtra, w mikrogramach na mililitr,

- C_b – stężenie jonu azotanowego(V) w roztworze próby ślepej znad drugiego filtra, w mikrogramach na mililitr,
- v – objętość wody użytej do ekstrakcji z filtra, w mililitrach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,
- $\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika odzysku,
- F – współczynnik konwersji (przeliczenia stężenia jonu azotanowego(V) na stężenie ozonu), $F = 0,7741$.