

OZNACZANIE AEROZOLI NA STANOWISKACH PRACY METODĄ GRAWIMETRYCZNĄ – WYBRANE ASPEKTY PROJEKTÓW NOWYCH NORM PYŁOWYCH (prPN-Z-04507 i prPN-Z-04508)

Konstancja Sternal

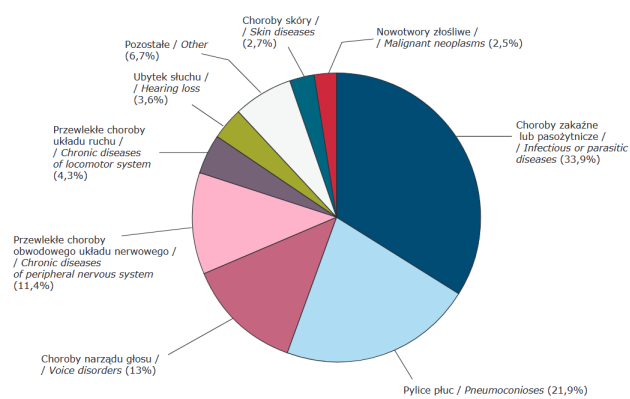
EKOANALITYKA JERZY STERNAL, LESZNO
23.09.2021 r.



Waga pyłów w środowisku pracy Udział pyli w strukturze chorób zawodowych



Ogółem: 2065 przypadków / Total: 2065 cases



Ryc. 1. Struktura chorób zawodowych w Polsce w 2019 r.
Fig. 1. Structure of occupational diseases in Poland in 2019

B.Świątkowska, W. Hanke, N. Szeszenia-Dąbrowska: Choroby zawodowe w Polsce w 2019 roku, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Centralny Rejestr Chorób Zawodowych, Łódź 2020

XXI Sympozjum PTHP Higiena pracy - aktualne problemy 22-24.09.2021

2

prPN-Z-04507 oraz prPN-Z-04508

Ankieta powszechna projektów Polskich Norm



Ankieta powszechna projektów Polskich Norm

<https://pzn.pkn.pl/polls/#/>

Projekty obu norm pyłowych zostały udostępnione przez PKN do powszechnej ankietyzacji. Czas na zapoznanie się i zgłoszenia uwag upłynął 19. grudnia 2019 roku, ale zainteresowanie projektami oraz liczba (i wartość merytoryczna) zgłoszonych uwag przełożyły się na powtórzną ankietyzację projektów w 2020 oraz kolejną – w 2021 r.

prPN-Z-04507 oraz prPN-Z-04508

Projekty nowych norm pyłowych



W opracowywanych nowych „normach pyłowych” upatrywano spójnego podejścia i ustosunkowania się do wielu kwestii wymagających formalnego uregulowania. Metodologia badań czynników pyłowych nie jest jednak tak prosta, jak się to mogło wydawać.

Postulowane treści wywołały dyskusję w gremiach laboratoriów badawczych. Niejednoznaczne sformułowania, nieścisłości i błędy merytoryczne wzbudziły sporo kontrowersji i pytań, co jednak nie pozostawało bez reakcji i wyjaśnień ze strony PKN.

Wprowadzanie przez KT 159 wielu zmian do kolejnych wersji projektów daje nadzieję, że autorom być może uda się spełnić pokładane w tych normach oczekiwania, a zauważone nieprawidłowości przyczynią się do wzrostu wartości merytorycznej tych norm.

prPN-Z-04507 oraz prPN-Z-04508

Projekty nowych norm pyłowych



W projektach poruszono kwestie dotyczące m. in.:

- terminologii,
- „elastycznego zakresu” normy,
- różnych materiałów filtracyjnych i głowic probierczych,
- stosowania próbek ślepych,
- postępowania z próbkami po ich pobraniu,
- właściwego (bezpiecznego) transportu próbek,
- kondycjonowania próbek przed ważeniem,
- ważenia filtrów z kasetami (frakcja wdychalna - głowice IOM),
- zawartości sprawozdań.

prPN-Z-04507 oraz prPN-Z-04508

Projekty nowych norm pyłowych



Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Terminologia: pył czy aerozol ?



prPN-Z-04507 Ochrona czystości powietrza.
Oznaczenie frakcji wdychalnej **pyłów aerozoli**
na stanowisku pracy metodą grawimetryczną

prPN-Z-04508 Ochrona czystości powietrza.
Oznaczenie frakcji respirabilnej **pyłów aerozoli**
na stanowisku pracy metodą grawimetryczną

- Rozp. MRPiPS (Dz. U. 2018, poz. 1286 ze zm.) zawiera Wykaz NDS chemicznych i **pyłowych** czynników szkodliwych dla zdrowia.
- Nie wszystkie czynniki pyłowe posiadają „pył” w nazwie czynnika, np. talk, cement portlandzki, węgiel czy grafit.
- Ww. rozporządzenie przy czynnikach pyłowych wskazuje do badań określone wymiarowo frakcje ... **aerozoli**.

- 4) Frakcja wdychalna – frakcja aerozolu wnikająca przez nos i usta, która po zdeponowaniu w drogach oddechowych stwarza zagrożenie dla zdrowia, określone zgodnie z normą PN-EN 481.
- 5) Czysta substancja ma nazwę zawieszajowa HHDN, a produkt zawierający 85% HHDN nosi nazwę „aldryna”.
- 6) Frakcja respirabilna – frakcja aerozolu wnikająca do dróg oddechowych, która stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze wymiany gazowej, określona zgodnie z normą PN-EN 481.

- Pobierając próbkę powietrza – nie pobieramy pyłu lecz **aerozol**.

Wobec powyższych – badanie i pobieranie próbek dotyczy aerozoli,
a analiza grawimetryczna dotyczy tego, co pozostanie na filtrze.

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Terminologia: pył czy aerozol ?



Aerozol (wg IUPAC)

Sol in which the dispersed phase is a solid, a liquid or a mixture of both and the continuous phase is a gas (usually air).

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

Zol (układ koloidalny), w którym faza rozproszona jest ciałem stałym, cieczą lub ich mieszaniną, a faza ciągła (ośrodek rozpraszający) jest gazem (zwykle powietrzem) .

(Mieszanina cząstek stałych lub/i ciekłych zawieszonych w powietrzu)

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Suszenie czy kondycjonowanie?



- Jeśli badanie powinno dotyczyć aerozoli, to próbek nie należy suszyć w eksykatorze, lecz kondycjonować je przed ważeniem.
- W przypadku odwodnienia zdeponowanego na filtrze pyłu możliwa jest zmiana jego gęstości, co wpływa na wynik badania. Gdyby w powietrzu występował pył (w odwodnionej postaci), to jego masa zatrzymana w selektorze byłaby inna. Nie ma więc pewności, czy ważymy właściwą frakcję.
- Suszenie próbek może powodować błędy w analizie grawimetrycznej, spowodowane istotnie odmiennymi warunkami środowiska pomiędzy eksykatorem i wagą, co skutkuje pochłanianiem wody przez odwodnioną próbkę, filtr i kasetę (*rosnąca masa podczas ważenia*)
- Jeśli kondycjonować, to w jakich warunkach i jak długo? (*czas kondycjonowania nie jest wartością stałą przy tak dużej liczbie zmiennych parametrów – najbezpieczniej jest ważyć do stałej masy*)

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Zakres normy



W projektach norm pyłowych w dość niecodzienny sposób określono zakres normy. Zazwyczaj w PN podawany jest on w sztywnym przedziale, którego zmiana wymusza konieczność walidacji metody w zmienionym w stosunku do normy zakresie.

W tym przypadku autorzy norm słusznie uzależnili go od rodzaju stosowanego próbnika, czasu pobierania próbki powietrza, rodzaju filtra i dokładności wagi.

Istotną zmianą w stosunku do poprzednich wydań norm jest **brak wartości maksymalnego obciążenia filtra** (co przekłada się na górny zakres pomiarowy). Nie jest bowiem możliwe arbitralne wyznaczenie takiej wartości wobec możliwości zastosowania różnych przegród filtracyjnych, konstrukcji głowic, rodzajów czynników i warunków środowiskowych (zwłaszcza wilgotności) oraz procesów występujących na stanowiskach pracy.

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Bezpieczny transport próbek



W projektach norm pyłowych pochyłono się nad niezwykle istotną rolę właściwego zabezpieczenia i transportu próbek po ich pobraniu, wskazując różne możliwości:

- ❑ zastosowanie nasadek ochronnych na oprawkę próbnika,
- ❑ wyciągnięcie wewnętrznej kasety i jej zabezpieczenie zaciskami transportowymi,
- ❑ wyciągnięcie filtrów (w pomieszczeniu bez źródeł emisji aerozolu) i umieszczenie ich w pojemnikach transportowych,
- ❑ zabezpieczenia próbników po pomiarach i ich demontaż w laboratorium.

Zwrócono również uwagę na właściwą pozycję próbek w czasie transportu.

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Główce i materiały filtracyjne



Projekty nowych norm pyłowych otworzyły się na szeroki wachlarz oferowanych głowic pomiarowych, materiałów filtracyjnych (rodzaj i rozmiar) i związanych z nimi – różnych parametrów technicznych pobierania próbek (przepływy uzależnione od specyfikacji producenta, a nie wymagań normy).

Wymagane ma być stosowanie głowic o zadeklarowanej przez producenta zgodności frakcji wymiarowej z wymaganiami EN-481*.

** Jeden z projektów dopuszczał stosowanie próbników, dla których producent nie przedstawił deklaracji zgodności z EN 481, a ktoś inny jedynie je „zweryfikował i udokumentował naukowo” – bez jednoznacznego wyjaśnienia tego sformułowania oraz odniesienia do wymagań norm przedmiotowych, np. PN-EN 13205-2:2014-09, PN-EN 13205-4:2014-09 i PN-EN 13205-5:2014-09*

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Głowice i materiały filtracyjne



W normach rekomendowane mają być filtry niehigroskopijne

Table 1 — Water sorption characteristics of some aerosol sampling media

Collection substrate or cassette type	Water sorption			
	Very low	Low	High	Very high
Cellulose fibre filter			*	
Glass fibre filter		*		
Quartz fibre filter		*		
Cellulose ester membrane filter			*	
Polytetrafluoroethylene filter	*			
PVC membrane filter		*		
Polycarbonate filter	*			
Silver membrane filter	*			
Polyurethane foam				*
Greased Mylar impaction collection substrate		*		
Greased aluminium foil impaction collection substrate		*		
Carbon-filled resin				*
Aluminium cassette		*		
Stainless steel cassette	*			

ISO 15767 Workplace atmospheres — Controlling and characterizing uncertainty in weighing collected aerosols

XXI Sympozjum PTHP Higiena pracy - aktualne problemy 22-24.09.2021

13

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka ważenia filtra z kasetą



Początkowy projekt dopuszczał możliwość odstępstwa od postępowania zgodnego z instrukcją producenta głowicy pomiarowej (typu IOM) nakazującą ważenie filtrów wraz z wewnętrzną kasetą:

„Pomimo zaleceń producenta, można odstąpić od takiego sposobu ważenia, jeśli laboratorium udokumentuje mniejszy błąd w przypadku ważenia samego filtra.”

Ten zapis z pewnością spotkał się z aprobatą wielu przyszłych użytkowników norm pyłowych, jednak z oczywistych powodów musiał zostać usunięty – ponieważ sposób ważenia, będący częścią metodyki badania frakcji aerozoli, zależy od właściwości głowicy i producent określa dla jakich warunków postępowania zapewniona jest zgodność z wymaganiami normy EN-481.

W przypadku głowic typu IOM w skład frakcji wdychalnej wchodzi również duże cząstki odkładające się na wewnętrznej części „kominka” i zaniechanie jego ważenia spowoduje niższe wyniki pomiaru.

XXI Sympozjum PTHP Higiena pracy - aktualne problemy 22-24.09.2021

14

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka ważenia filtra z kasetą



OSTRZEŻENIE:

Odstąpienie od ważenia filtra z kasetą przenosi ciężar „certyfikacji” głowicy na Laboratorium decydujące się na takie odstępstwo, które (w większości przypadków) nie posiada wystarczających kompetencji technicznych, aby móc ocenić zgodność separacji frakcji przez próbki.

Przeciętne Laboratorium nie ma również możliwości oszacowania niepewności wynikającej z analitycznego obciążenia próbników tym bardziej, że niepewność ta będzie różna dla różnych stanowisk pracy, zależy bowiem od rodzaju (dyspersji) występującego na nich aerozolu czy warunków środowiska.

W tym przypadku dobór odpowiednich danych wejściowych determinuje końcowy wynik i wnioski z eksperymentu.

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Po wszystkich przeprowadzonych ankietach powszechnych obu projektów norm pyłowych największą niewiadomą pozostaje aspekt stosowania próbek ślepych oraz ich uwzględnienie (lub pominięcie) w wyniku końcowym („korekta o współczynnik B”).

Analizując literaturę, zwłaszcza stosowane w świecie normy i standardy można wywnioskować, że stosowanie próbek ślepych do korygowania wyniku analizy grawimetrycznej jest powszechnym i uznanym na świecie sposobem zapewnienia ważności wyników oraz kontroli nad szeregiem czynników, które mogą wpływać na ostateczny wynik badania.

Nie jest też niczym odkrywczym – w metodykach NIOSH czy HSE stosowane jest od ponad 20 lat.

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Podstawą pojawienia się próbek ślepych w projektach są treści różnych norm i standardów stosowanych na świecie:

- ❑ **ISO 15767:2009 Workplace atmospheres — Controlling and characterizing uncertainty in weighing collected aerosols**

Rozdział 4 tej normy został w całości poświęcony próbkom ślepym w analizach grawimetrycznych na wstępie wyjaśniając, że „*stosowanie blanków jest najważniejszym praktycznym narzędziem zmniejszania niepewności związanej z niestabilnością masy.*”

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



4 Correcting for weight instability by use of blanks

4.1 General

4.1.1 Many approaches to controlling weight instability exist (see References [15] to [25]). The use of blanks is the most important practical tool for reducing uncertainty due to weight instability. Correction for weight instability depends on the specific application and should follow a written procedure. The general principles are as follows. Blank sampling media are exposed, as closely as possible, to the same conditions as the active sampling media, without actually drawing air through. Correction is effected by subtracting the average blank mass change from the mass change of the active collection substrates plus aerosol samples. Of course, if the atmosphere to be sampled contains water (or other volatile) droplets which are weighed, then the use of blanks alone cannot correct. Similarly, water adsorbed by the aerosol sample itself may require special attention, for example if the water adsorbed is to be measured. Blanks shall be matched to the samplers used, e.g. if the sampler contains a filter within a sampling cassette which is weighed, the blank shall be the same type of filter within the same type of cassette.

4.1.2 An alternative procedure employs matched-weight filters consisting of two pre-selected nearly equal-weight filters, one placed in front of the other, with the downstream filter employed as blank. Requiring only two rather than four mass measurements, the collected mass is estimated simply by subtracting the filter masses following sampling. Analysis of uncertainty is similar to the presentation here, but also involves estimation of the uncertainty of the filter matching done prior to sampling.

4.1.3 In another approach to eliminate the burden of blank handling (at the expense of high LOD), the equilibrium filter mass in terms of humidity is initially modelled. Mass estimates are subsequently corrected knowing the humidity at the application weighing [28].

4.2 Minimum number of blanks

Generally, at least one blank is recommended for every 10 samplers. Measurement schemes in current use require between one and four blanks per batch. See Annex A for advantages of multiple blanks.

4.3 Weighing times and sequence

Blanks shall be interspersed with samples, before and after use, so as to detect systematic variations in weighing or substrate mass (e.g. due to sorption or evaporation of a contaminant during weighing).

4.4 Conditioning times

Conditioning times for reaching equilibrium with the weighing environment may vary from a few hours to several weeks or more, depending on the specific sampling media. Typically, for workplace sampling using filters, overnight conditioning is satisfactory. For sampling media with longer conditioning times, correction through the use of blank collection substrates is particularly important.

4.5 Storage stability

Unused collection substrates shall be stored, prior to weighing and conditioning, in a clean laboratory, whose environmental conditions do not differ greatly from the environment of the balance. Pre-weighed collection substrates shall be stored together with weighed blanks and used in any case within the assigned shelf-life. The assigned shelf-life and storage requirements shall be documented as part of a written weighing procedure.

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Podstawą pojawienia się próbek ślepych w projektach są treści różnych norm i standardów stosowanych na świecie:

- ❑ **CEN TR 15230 Workplace atmospheres - Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions**

„Instrukcję dotyczącą stosowania ślepych próbek terenowych podano w ISO 15767”

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Podstawą pojawienia się próbek ślepych w projektach są treści różnych norm i standardów stosowanych na świecie:

- ❑ **HSE MDHS 14/4: Metody pobierania próbek i analizy grawimetrycznej aerozoli frakcji respirabilnej, torakalnej i wdychalnej**

36 As a minimum, one field (site) blank is required for every ten samples collected, with a minimum of three blanks for each batch of samples. Field blanks are used to correct for any weight changes caused by atmospheric conditions and

General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable, thoracic and inhalable aerosols

Aerosol concentration

69 The measured aerosol concentration, C, in mg.m⁻³, can be calculated according to the following equation:

$$C = \frac{(M_2 - M_1 - B)}{V_s}$$

Where:

M₁ = mass of filter (plus cassette where used) before sampling (mg)

M₂ = mass of filter (plus cassette where used) after sampling (mg)

B = average mass change of blanks (mg)

V_s = volume of air sampled (m³)

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Podstawą pojawienia się próbek ślepych w projektach są treści różnych norm i standardów stosowanych na świecie:

☐ NIOSH Method 0500, NIOSH Method 0600

CALCULATIONS:

12. Calculate the concentration of respirable particulate, C (mg/m^3), in the air volume sampled, V (L):

$$C = \frac{(W_2 - W_1) - (B_2 - B_1)}{V} \times 10^3, \text{ mg}/\text{m}^3,$$

where: W_1 = tare weight of filter before sampling (mg),
 W_2 = post-sampling weight of sample-containing filter (mg),
 B_1 = mean tare weight of blank filters (mg),
 B_2 = mean post-sampling weight of blank filters (mg),
 V = volume as sampled at the nominal flow rate (i.e., 1.7 L/min or 2.2 L/min).

W_1 = weight of filter before sampling (mg)
 W_2 = mean post-sampling weight of sample-containing filter (mg)
 B_1 = mean tare weight of blank filters (mg)
 B_2 = mean post-sampling weight of blank filters (mg)

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Podstawą pojawienia się próbek ślepych w projektach są treści różnych norm i standardów stosowanych na świecie:

☐ PN-EN ISO 10882-1 Pobieranie próbek cząstek zawieszonych w powietrzu i gazów w strefie oddychania spawacza – Część 1: Pobieranie próbek cząstek zawieszonych w powietrzu

9.2.2.3 Filtry odniesienia

Zachować, jako filtr odniesienia, jeden nieużywany filtr zważony wstępnie, albo załadowaną kasetę z filtrem z każdej partii dziesięciu zważonych, a co najmniej z trzech sztuk. Postępować z nimi w taki sam sposób, jak z filtrami użytymi do pobierania próbek, zarówno w zakresie przechowywania, jak i transportu z i do pokoju wagowego, ale nie przepuszczać powietrza przez filtry.

$$c = \frac{100 \cdot m}{V}$$

gdzie:

m masa pyłu spawalniczego zebranego na filtrze w miligramach, skorygowana dla średniej zmiany masy filtrów odniesienia (patrz 9.6.1);

V objętość zassanego powietrza, w litrach (patrz 9.4.6).

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Dlaczego warto?

1. Minimalizowanie dodatkowych (trudnych do oszacowania) źródeł niepewności

Masa ślepych próbek terenowych stosowanych w grawimetrii nie zmienia się jedynie na skutek kontaminacji, ale na skutek pochłaniania wilgoci, czyli czynnika zakłócającego analizę. Podczas ważenia - bez stosowania ślepych próbek - nie jest znany wpływ wilgoci na wynik ważenia próbek właściwych, dlatego niepewność takiego wyniku jest znacznie większa, o czym stanowi ISO 15767 - w sytuacji nieuwzględniania ślepych próbek: „*odchylenia mogą być znaczące i trudne do oszacowania*”.

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Dlaczego warto?

2. Obowiązujące w świecie standardy pomiarów aerozoli metodą filtracyjno-wagową wskazują ten tryb postępowania jako właściwy

Po 30 latach od wydania poprzednich norm pyłowych nie jest bezpodstawne oczekiwanie, żeby warunki pracy w Polsce były badane na międzynarodowym poziomie, a wyniki tych badań – porównywalne z wynikami laboratoriów z innych krajów. Tym bardziej, że w Polsce znajdują się zakłady zagranicznych koncernów, raportujące wyniki badań środowiska pracy do swych central i oczekujące, że badania będą wykonywane w sposób porównywalny z uznanymi na świecie standardami.

Projekty nowych norm pyłowych – wybrane aspekty

Problematyka próbek ślepych



Dlaczego warto?

3. Laboratoria bez względu na zapis o stosowaniu ślepych próbek powinny udokumentować wpływ środowiska na masę podłoża filtracyjnego w ramach procedury monitorowania ważności wyników, co sprowadza się do stosowania ślepych próbek terenowych – lepiej więc, aby norma uwzględniała to w swoich postanowieniach.
4. Choć stosowanie ślepych próbek w grawimetrii może być dla wielu Laboratoriów nowym zakresem niezbędnych czynności, wymagałoby dostosowania organizacji procesu i zasobów, to jednak na tym polega rozwój i podnoszenie tak szeroko manifestowanej jakości w wykonywanej działalności laboratoryjnej.

prPN-Z-04507 oraz prPN-Z-04508



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ!

Konstancja Sternal
www.ekoanalitika.pl

