

# ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII JONOWEJ DO OZNACZANIA LOTNYCH KWASÓW NIEORGANICZNYCH W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

THE USE OF ION CHROMATOGRAPHY FOR THE DETERMINATION  
OF VOLATILE INORGANIC ACIDS IN WORKPLACE AIR

Joanna Kowalska, Małgorzata Szewczyńska

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection – National Research Institute,  
Warsaw, Poland  
Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemical, Aerosol and Biological Hazards

## STRESZCZENIE

**Wstęp:** Obecność kwasów nieorganicznych w powietrzu stanowi zagrożenie dla zdrowia pracowników. Lotne kwasy nieorganiczne, np. chlorowodorowy, bromowodorowy i azotowy(V), mogą powodować podrażnienie dróg oddechowych, oczu i skóry. Przedstawiona metoda wykorzystuje chromatografię jonową do oznaczania stężeń kwasów chlorowodorowego, bromowodorowego i azotowego(V) w próbkach powietrza. **Materiał i metody:** Metoda polega na zbieraniu lotnych kwasów unoszących się w powietrzu na impregnowanym filtrze z włókna kwarcowego, wymyciu ich wodą dejonizowaną i analizie otrzymanych roztworów metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. W badaniu stosowano kolumnę analityczną Dionex IonPac<sup>®</sup>AS22 (4 × 250 mm) przeznaczoną do rozdzielania i oznaczania anionów nieorganicznych. Fazą nośną w analizie jonów była mieszanina wodorowęglanu sodu i węglanu sodu o natężeniu przepływu 1,2 ml/min. Wzorcowe roztwory kalibracyjne obejmowały zakres stężeń 0,2–5 mg/l chlorków, bromków i azotanów. **Wyniki:** Określone warunki chromatograficzne umożliwiają selektywny pomiar anionów chlorkowych, bromkowych i azotanowych. Otrzymane stężenie masowe każdego anionu po uwzględnieniu rozcieńczenia próbki, współczynnika konwersji (przeliczającego stężenie anionów na kwas) i objętości próbki powietrza pozwala na obliczenie stężeń kwasów w analizowanym powietrzu. **Wnioski:** Metoda ta umożliwia oznaczenie stężeń kwasów chlorowodorowego, bromowodorowego i azotowego(V) w powietrzu na stanowisku pracy w zakresie stężeń odpowiadającym 0,1–2-krotności wartości dopuszczalnych obowiązujących w Polsce. Metoda spełnia kryteria wykonywania procedur pomiaru czynników chemicznych wymienione w 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. Med. Pr. 2022;73(4):337–347

**Słowa kluczowe:** metoda oznaczania, kwasy nieorganiczne, bromowodór, kwas azotowy(V), chlorowodór, powietrze na stanowisku pracy

## ABSTRACT

**Background:** The presence of inorganic acids in the air poses a threat to the health of workers. Volatile inorganic acids, e.g., hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid, may cause respiratory, eye and skin irritation. The presented method uses ion chromatography to determine the concentrations of hydrochloric, hydrobromic and nitric acids in air samples. **Material and Methods:** The method is based on the collection of airborne volatile acids on impregnated quartz fiber filter, extraction of acids with deionized water, and analysis by ion chromatography with conductivity suppression. The separation was performed on the Dionex IonPac<sup>™</sup> AS22 (4 × 250 mm) column for trace anion analysis. The carbonate/bicarbonate eluent was maintained at an isocratic flow rate of 1.2 ml/min. The calibration standard solutions have been covering the range of 0.2–5 mg/l of chloride, bromide and nitrate. **Results:** The specified chromatographic conditions enable selective measurement of chloride, bromide and nitrate anions. The obtained mass concentration of each anion, having factored in the sample dilution, the conversion factor (to convert anion concentration to acid) and the volume of the air sample, allows the calculation of acid concentrations in the analyzed air. **Conclusions:** This method makes it possible to determine the concentration of hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid in the workplace air within the concentration range corresponding to 0.1–2 times the exposure limit value in Poland. The method meets the criteria for the performance of procedures for the measurement of chemical agents, listed in PN-EN 482. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering. Med Pr. 2022;73(4):337–47

**Key words:** determination method, inorganic acids, hydrobromide, nitric acid, hydrochloride, workplace air

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Joanna Kowalska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: jokow@ciop.pl  
Nadesłano: 5 listopada 2021, zatwierdzono: 16 maja 2022

## WSTĘP

Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne kwasy nieorganiczne są powszechnie stosowane w różnych gałęziach gospodarki. Uwalnianie tych substancji do środowiska może nastąpić podczas procesów ich wytwarzania i w wyniku stosowania przemysłowego, m.in. sporządzania mieszanin i wykorzystywania jako półproduktów na etapach pośrednich w dalszej produkcji innych substancji lub jako środków pomocniczych w przetwórstwie przemysłowym. Lotne kwasy nieorganiczne, tj. chlorowodór, bromowodór, jodowodór i fluorowodór oraz kwasy siarkowy i azotowy, są produkowane na całym świecie i przetwarzane w ilościach  $\geq 1\ 000\ 000$  ton rocznie. Kwas solny (HCl) i kwas azotowy(V) ( $\text{HNO}_3$ ) są substancjami rejestrowanymi zgodnie z rozporządzeniem REACH [1] i są wytwarzane w Polsce [2,3].

Chlorowodór (HCl) i bromowodór (HBr), tak jak inne halogenowodory, są stosowane w przemyśle chemicznym jako surowce w procesie halogenowania służącym do produkcji chemikaliów organicznych głęboko przetworzonych. Kwasy azotowy(V) i solny są stosowane w mieszaninie w chemicznym wmywaniu metali w procesach przetwarzania rud metali, węgla i odpadów [2,4–8].

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi HCl, HBr i  $\text{HNO}_3$  są sklasyfikowane jako substancje o działaniu żrącym i toksycznym. Są one wprowadzane do obrotu w postaci wodnych roztworów o różnych stężeniach i w zależności od stężenia mają różne klasyfikacje i oznakowania [9].

Chlorowodór wchłania się do organizmu głównie w układzie oddechowym, a jako roztwór wodny (kwas solny) – z przewodu pokarmowego. Substancja działa toksycznie przez drogi oddechowe. Powoduje także poważne oparzenia [10].

Bromowodór może występować w powietrzu środowiska pracy w postaci gazu lub aerozolu oraz jako roztwór HBr rozpuszczony w parze wodnej zawartej w powietrzu. Kwas bromowodorowy może także powstawać na powierzchni wilgotnej skóry lub w wilgotnej odzieży pracowników narażonych na gazowy HBr [11].

Narażenie zawodowe na dymy kwasu azotowego(V) może prowadzić do ostrego zapalenia płuc i obrzęku płuc. Szkodliwe jest również jego połknięcie, które może prowadzić do perforacji żołądka i zgonu [10].

Ze względu na silne działanie drażniące i żrące w przypadku lotnych kwasów nieorganicznych ustalono wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy w zależności od czasu narażenia w ciągu zmiany roboczej dla narażenia zarówno 8-godzinnego (najwyższe dopuszczalne stężenie – NDS), jak i krótkotrwałego, 15-minutowego (najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe – NDSch lub najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe – NDSP) [12].

Dostępne w postaci polskich norm metody oznaczania HCl, HBr i  $\text{HNO}_3$  w powietrzu na stanowiskach pracy polegają zazwyczaj na przeprowadzeniu badanej substancji w pochodną i pomiar jej stężenia za pomocą metody spektrofotometrycznej [13–15]. Proponowane w polskich normach metody nie są selektywne, a ich oznaczalność nie spełnia wymagania normy PN-EN 482 [16] – nie obejmuje stężenia 0,1–2-krotności wartości dopuszczalnej dla pomiarów długoterminowych ani 0,5–2-krotności dopuszczalnej wartości narażenia zawodowego dla pomiarów krótkoterminowych.

Do oznaczania kwasów nieorganicznych w powietrzu zarówno na stanowiskach pracy, jak i w powietrzu zewnętrznym w metodach zalecanych przez różne instytucje i organizacje międzynarodowe, w tym National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [17–19], International Organization for Standardization (ISO) [20–22], Occupational Safety & Health Administration (OSHA) [23] i U.S. Environmental Protection Agency (EPA), np. w metodzie IO-4.2 [24], do oznaczeń końcowych jest wykorzystywana technika chromatografii jonowej (*ion chromatography* – IC).

Produkcja kwasów solnego i azotowego(V) oraz ich wykorzystanie w przetwórstwie przemysłowym (m.in. do produkcji chemikaliów, nawozów mineralnych i tworzyw sztucznych) w Polsce skłoniły do opracowania metody jednoczesnego oznaczania HCl, HBr i  $\text{HNO}_3$  z zastosowaniem IC dostosowanej do obowiązujących w kraju wartości dopuszczalnych w powietrzu na stanowiskach pracy.

## MATERIAŁ I METODY

### Odczynniki i materiały

Stosowano następujące odczynniki i materiały:

- roztwór wzorcowy anionów nieorganicznych Dionex™ Combined Seven Anion Standard II zawierający:  $F^-$  ( $20 \pm 0,2$  mg/l),  $Cl^-$  ( $100 \pm 1,0$  mg/l),  $NO_2^-$  ( $100 \pm 1,0$  mg/l),  $Br^-$  ( $100 \pm 0,8$  mg/l),  $NO_3^-$  ( $100 \pm 0,7$  mg/l),  $PO_4^{3-}$  ( $200 \pm 1,0$  mg/l),  $SO_4^{2-}$  ( $100 \pm 0,6$  mg/l) (prod. Thermo Scientific, USA);
- roztwór wzorcowy jonów chlorkowych do IC, TraceCERT® o stężeniu  $1000 \pm 4$  mg/l (prod. Sigma-Aldrich, Niemcy);
- roztwór wzorcowy jonów azotanowych do IC, TraceCERT® o stężeniu  $1000 \pm 4$  mg/l (prod. Sigma-Aldrich, Niemcy);
- roztwór wzorcowy jonów bromkowych do IC, TraceCERT® o stężeniu  $1000 \pm 4$  mg/l (prod. Sigma-Aldrich, Niemcy);
- węglan(IV) sodu  $Na_2CO_3$  bezwodny  $\geq 99,5\%$  (prod. Sigma-Aldrich, Niemcy).

Fazą nośną zastosowaną w analizie jonów bromianowych była mieszanina wodorowęglanu sodu i węglanu sodu ( $NaHCO_3/Na_2CO_3$ ) przygotowana ze wzorca Dionex AS Eluent Concentrate  $NaHCO_3/Na_2CO_3$  ( $4,5$  mM /  $1,4$  mM) (prod. Thermo Scientific, USA).

Roztwory do kalibracji sporządzono przez rozcieńczenie wodą dejonizowaną uzyskaną w systemie Elix 3 (prod. Millipore, USA) dostępnych w handlu wzorców anionów.

### Aparatura i wyposażenie pomocnicze

W badaniach wykorzystano chromatograf Dionex ICS-500 wyposażony w automatyczny podajnik próbek Dionex AS-AP, supresor ASRS 300 (4 mm) i detektor konduktometryczny (prod. Thermo Scientific, USA).

Do badań zastosowano kolumnę analityczną Dionex serii IonPac AS22 (długość 250 mm, średnica wewnętrzna 4 mm, średnica ziarna  $6 \mu m$ ) z kolumną ochronną AG22 (długość 50 mm, średnica wewnętrzna 4 mm, średnica ziarna  $11 \mu m$ ) (prod. Thermo Scientific, USA) przeznaczoną do oznaczania anionów nieorganicznych o małej masie cząsteczkowej i kwasów organicznych. Do przeprowadzenia odzysku analitów z filtrów użyto łaźni ultradźwiękowej SONIC-5 (prod. Polsonic, Polska).

Ponadto wykorzystano: filtry strzykawkowe teflonowe (PTFE, o średnicy porów  $0,45 \mu m$  i średnicy 25 mm) (prod. BioSens, Polska), pipety automatyczne z jednorazowymi końcówkami umożliwiające odmierzenie

określonej objętości z zakresów 2–20  $\mu l$ , 10–100  $\mu l$ , 100–1000  $\mu l$  i 1–10 ml (prod. Brand, Niemcy), kolby polietylenowe 10 ml ( $\pm 0,04$  ml), 25 ml ( $\pm 0,08$  ml), 50 ml ( $\pm 0,12$  ml), 100 ml ( $\pm 0,20$  ml) i 1000 ml ( $\pm 0,8$  ml) (prod. Brand, Niemcy) oraz pojemniki polietylenowe o pojemności 50 ml (prod. Brand, Niemcy).

### Przygotowanie impregnowanych filtrów kwarcowych

Na filtry kwarcowe o średnicy 37 mm (prod. SKC, USA) naniesiono po 500  $\mu l$  roztworu  $Na_2CO_3$  o stężeniu 1 mol/l i pozostawiono do wyschnięcia w eksykatorze.

### Pobieranie próbek powietrza

W niniejszej pracy przyjęto sposób pobierania próbek powietrza według normy ISO 21438-2 [21], w której zaleca się przepuszczanie badanego powietrza przez 2 filtry – najpierw filtr wstępny (kwarcowy), na którym zatrzymują się cząstki stałe soli kwasów, a następnie filtr do pobierania próbek kwasów (filtr kwarcowy impregnowany węglanem(IV) sodu). Próbnik z umieszczonymi szeregowo i oddzielnymi od siebie filtrami powinien być wykonany z materiału, który nie reaguje z kwasami, np. politetrafluoroetylen (PTFE), innych polimerów fluorowanych, poli(chlorku winylu) (PCW), polietylenu, polipropylenu lub poliwęglanu. W niniejszej pracy zastosowano próbnik sprawdzony i zalecany w publikacji Howe i wsp. [25]. Składał się on z 3-częściowej oprawki (prod. SKC, USA) z filtrem z włókna kwarcowego o średnicy 37 mm (prod. Whatman, UK) i filtrem kwarcowym impregnowanym węglanem(IV) sodu. Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspirator GilAir PLUS (prod. Sensidyne, USA). Przepływ strumienia powietrza ustawiano na 2 l/min, korzystając z rotametu ROS-06 (prod. Zakład Automatyki „ROTAMETR”, Polska).

Zastosowano próbnik odpowiedni do umieszczenia w strefie oddychania pracownika zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej według PN-Z-04008-7 [26].

### Warunki oznaczania chromatograficznego

Do oznaczania anionów chlorkowych, bromkowych i azotanowych wykorzystano technikę IC z detekcją konduktometryczną, korzystając z parametrów podanych w piśmiennictwie [27,28]. Ustalone warunki pracy chromatografu jonowego przedstawiono w tabeli 1.

Zastosowane warunki rozdzielania chromatograficznego pozwalają na oznaczanie jonów  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  i  $SO_4^{2-}$  (rycina 1).

**Tabela 1.** Warunki pracy chromatografu jonowego  
**Table 1.** Ion chromatograph operating conditions

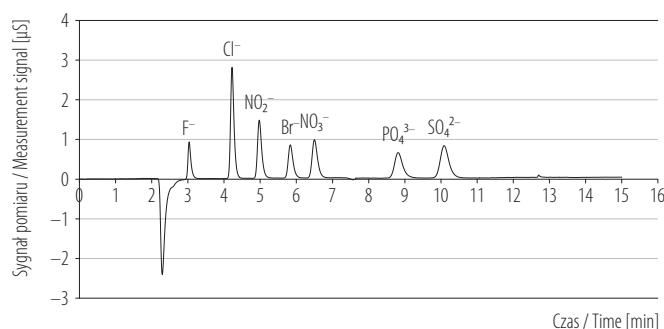
Parametr Parameter	Warunki chromatograficzne Chromatographic conditions
Kolumna / Column	kolumna anionowa IonPacAS22 (250 mm × 4 mm, 6 μm) z kolumną ochronną AG22 (50 mm × 4 mm) / IonPac AS22 analytic column (250 mm × 4 mm, 6 μm) with AG22 protective column (50 mm × 4 mm, 11 μm)
Temperatura kolumny / Column temperature	30°C
Faza ruchoma / Mobile phase	4,5 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1,4 mM NaHCO <sub>3</sub>
Natężenie przepływu strumienia fazy / Mobile phase flow rate	1,2 ml/min
Objętość wstrzykiwanej próbki / Injection volume	50 μl
Detektor / Detector	konduktometryczny z supresorem / conductivity detector and suppressor

## Oprogramowanie

Dane chromatograficzne uzyskane z pomiarów instrumentalnych zebrano i przetworzono przy użyciu oprogramowania Dionex Chromeleon 6.8 Chromatography Data System (Thermo Scientific, USA) i Microsoft Excel (Microsoft Corporation, USA).

## Walidacja metody

Zgodnie z wymaganymi kryteriami dotyczącymi optymalnego zakresu walidacji metod badawczych stosowanych w chemii analitycznej określono: zakres pomiarowy metody, precyzję, współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość, granice wykrywalności (*limit of detection* – LOD), granice oznaczalności (*limit of quantification* – LOQ), czułość i niepewność standardową pomiaru wg PN-EN 482 [16].



Chromatografia jonowa z detekcją konduktometryczną, kolumna anionowa IonPac AS22 (250 mm × 4 mm) z kolumną ochronną AG22 (50 mm × 4 mm) / Ion chromatography with conductivity detection, anionic column IonPac AS22 (250 mm × 4 mm) with precolumn AG22 (50 mm × 4 mm).

**Rycina 1.** Chromatogram roztworu wzorcowego anionów Dionex Seven Anion Standard II:

F<sup>-</sup> (0,24 μg/ml), Cl<sup>-</sup> (1,2 μg/ml), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (1,2 μg/ml), Br<sup>-</sup> (1,2 μg/ml), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1,2 μg/ml), PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (2,4 μg/ml), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1,2 μg/ml)

**Figure 1.** Chromatogram of Dionex Seven Anion Standard II reference solution of inorganic anions:

F<sup>-</sup> (0,24 μg/ml), Cl<sup>-</sup> (1,2 μg/ml), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (1,2 μg/ml), Br<sup>-</sup> (1,2 μg/ml), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1,2 μg/ml), PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (2,4 μg/ml), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1,2 μg/ml)

## WYNIKI

### Postępowanie z próbkami

Osadzone na filtrze kwarcowym pokrytym Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> substancje wymywano 10 ml wody dejonizowanej i stosowano 15-minutową ekstrakcję w łaźni ultradźwiękowej. Po odstaniu roztwory z nad filtrów przepuszczano przez filtry strzykawkowe (PTFE). Lotne kwasy nieorganiczne oznaczano jako jony chlorkowe, bromkowe lub azotanowe w otrzymanych roztworach wodnych metodą IC z detekcją konduktometryczną.

### Krzywe wzorcowe i precyzja oznaczeń anionów

Zakres pomiarowy metody ustalono przy następujących założeniach:

- objętość próbki powietrza pobranej do oceny zgodności z wartością NDS: 240 l (0,24 m<sup>3</sup>),
- objętość próbki powietrza pobranej do oceny zgodności z wartością NDSch: 30 l (0,03 m<sup>3</sup>),
- zakresy stężeń oznaczanych kwasów nieorganicznych odpowiadające 0,1–2-krotności NDS i 0,5–2-krotności NDSch będą uzyskane w wyniku zastosowania różnych krotności rozcieńczenia roztworów do analizy. Badania i wyliczenia przeprowadzono w odniesieniu do obowiązujących w Polsce wartości dopuszczalnych, które wynoszą dla HCl: NDS = 5 mg/m<sup>3</sup>, NDSch = 10 mg/m<sup>3</sup>, dla HBr: NDSP = 6,5 mg/m<sup>3</sup>, a dla HNO<sub>3</sub>: NDS = 1,4 mg/m<sup>3</sup> i NDSch = 2,6 mg/m<sup>3</sup> [12].

Podczas badań korzystano z roztworów wodnych jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych o stężeniach 0,2–5,0 μg/ml. Roztwory kalibracyjne przygotowano jako mieszaninę jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych. Sporządzono 3 serie roztworów o stężeniach 0,2 μg/ml, 0,5 μg/ml, 1,2 μg/ml, 2,0 μg/ml, 3,0 μg/ml, 4,0 μg/ml i 5,0 μg/ml. W tym celu

**Tabela 2.** Parametry kalibracji oznaczania HCl, HBr i HNO<sub>3</sub>  
**Table 2.** Calibration parameters for determination of HCl, HBr and HNO<sub>3</sub>

Parametr Parameter	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Krzywa kalibracji / Calibration curve ( $y = bx + a$ )	$y = 0,28x - 0,01$	$y = 0,12x - 0,001$	$y = 0,15x - 0,001$
Współczynnik korelacji r / Correlation coefficient r	0,9996	0,9999	0,9998
Współczynnik kalibracji / Calibration factor (M±SD)	0,28±0,01	0,12±0,001	0,15±0,001
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji / Coefficient of variation of the calibration factor [%]	3,57	0,83	0,67
Wyraz wolny / Intercept (M±SD)	-0,011±0,007	-0,002±0,003	-0,002±0,002

**Tabela 3.** Parametry charakteryzujące precyzję oznaczeń chromatograficznych (serie pomiarowe I-III)  
**Table 3.** Parameters characterizing the precision of chromatographic determination (measurement series I-III)

Parametr Parameter	Cl <sup>-</sup>			Br <sup>-</sup>			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Stężenie roztworu / Concentration of the solution [µg/ml]	0,5	1,2	3,0	0,5	1,2	3,0	0,5	1,2	3,0
Powierzchnia pików / Peak area (M±SD)	0,14±0,01	0,33±0,01	0,83±0,02	0,058±0,001	0,139±0,004	0,35±0,01	0,076±0,002	0,18±0,01	0,48±0,01
Współczynnik zmienności / Coefficient of variation [%]	3,6	3,3	2,4	1,7	2,9	2,0	2,6	3,4	2,2

do kolb miarowych o pojemności 10 ml dodano odpowiednie objętości wzorcowych roztworów pośrednich jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych (o stężeniu 100 µg/ml) i uzupełniono wodą dejonizowaną do kreski. Oznaczanie anionów w roztworach wodnych wykonywano metodą IC z detekcją konduktometryczną. Parametry opisujące otrzymane równania krzywych kalibracyjnych przedstawiono w tabeli 2.

W celu oceny precyzji (powtarzalności) oznaczeń kalibracyjnych wykonano analizę 3 serii po 8 roztworów roboczych mieszaniny jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych z zakresu krzywych wzorcowych o stężeniach, odpowiednio, 0,5 µg/ml, 1,2 µg/ml i 3,0 µg/ml.

Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono dla każdej serii średnią powierzchnię pików, odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych przedstawiono w tabeli 3.

### Badanie trwałości roztworów

Wyznaczono trwałość roztworów anionów w wodzie przechowywanych w laboratorium. Roztwory jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych o stężeniach

0,5 i 2,0 µg/ml używane do oznaczeń kalibracyjnych przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach w warunkach laboratoryjnych (średnia temp. 21°C) nie były trwałe – zmiana wyników oznaczenia stężeń przekroczyła wyznaczone wielkości średniej precyzji dla poszczególnych anionów.

### Badanie wydajności odzysku

W celu wyznaczenia współczynnika odzysku z impregnowanych filtrów kwarcowych dla jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych (na 4 poziomach stężeń) przeprowadzono następujące badania. Na przygotowane filtry kwarcowe pokryte węglanem(IV) sodu (po 6 próbek dla każdego poziomu stężeń) наносzono po 50 µl (poziom I), 100 µl (poziom II), 300 µl (poziom III) i 400 µl (poziom IV) roztworu wzorcowego pośredniego jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych (o stężeniu 100 µg/ml).

Po wyschnięciu każdy filtr umieszczono w próbniku, który podłączono do aspiratora na 2 godz. Przepływ strumienia powietrza wynosił 2 l/min. Po przepuszczeniu 240 l powietrza badane substancje z filtrów wmywano 10 ml wody dejonizowanej, a roztwory z nad filtrów analizowano chromatograficznie.

**Tabela 4.** Badanie odzysku dla czterech stężeń z zakresu pomiarowego**Table 4.** Recovery test for four concentrations within the measuring range

Masa	Powierzchnia pików Area of peaks (M±SD)		Współczynnik odzysku Recovery coefficient (M±SD)
	w roztworach po odzysku in recovery solution	w roztworach porównawczych in reference solutions	
<b>Cl<sup>-</sup></b>			
5,0 µg	0,15±0,01	0,14±0,01	1,06±0,01
10 µg	0,30±0,02	0,29±0,01	1,06±0,02
30 µg	0,81±0,02	0,82±0,02	0,98±0,02
40 µg	1,12±0,05	1,11±0,02	1,01±0,05
<b>Br<sup>-</sup></b>			
5,0 µg	0,054±0,001	0,057±0,001	0,95±0,001
10 µg	0,109±0,002	0,115±0,001	0,96±0,002
30 µg	0,323±0,004	0,34±0,01	0,95±0,01
40 µg	0,45±0,01	0,47±0,01	0,96±0,01
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>			
5,0 µg	0,076±0,002	0,074±0,001	1,03±0,002
10 µg	0,15±0,01	0,149±0,006	1,00±0,01
30 µg	0,416±0,005	0,44±0,01	0,95±0,01
40 µg	0,57±0,02	0,60±0,01	0,96±0,02

Dla każdego poziomu sporządzono także po 3 roztwory porównawcze o stężeniach, odpowiednio, 0,5 µg/ml, 1,0 µg/ml, 3,0 µg/ml i 4,0 µg/ml.

Roztwory te również poddano analizie chromatograficznej. Po odczytaniu powierzchni pików na chromatogramach badanych roztworów obliczono współczynniki odzysku. Wyniki badań wydajności odzysku podano w tabeli 4.

### Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: na impregnowany filtr kwarcowy nanoszono po 100 µl roztworu wzorcowego pośredniego jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych (o stężeniu 100 µg/ml). Przygotowano po 6 równoległych próbek, które analizowano w następnym dniu po przygotowaniu próbek (3 filtry) oraz po 3, 7 i 10 dniach przechowywania w laboratorium w temp. 21°C (po 3 filtry). Na podstawie wyników analizy próbek obliczono różnicę między

średnią wyników (średnie pole powierzchni) próbek analizowanych w dniu następującym po przygotowaniu a średnią wyników próbek analizowanych po 3, 7 i 10 dniach od ich przygotowania. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

### Obliczanie wyników oznaczania

Do wyliczenia wskaźnika narażenia i porównania z wartością NDS należy pobrać próbkę powietrza o objętości 240 l, a do wyliczenia wskaźnika narażenia i porównania z wartością NDSP lub NDSP – 30 l. Do obliczenia stężenia kwasów nieorganicznych (HCl, HBr i HNO<sub>3</sub>) (X) w badanym powietrzu (w mg/m<sup>3</sup>), oznaczanych jako aniony, przyjęto wzór:

$$X = \frac{(C - C_b) \times 10}{V \times \bar{d}} \times F \times k \quad (1)$$

gdzie:

C – stężenie anionu w roztworze do badania (µg/ml),

C<sub>b</sub> – stężenie anionu w roztworze próby ślepej (µg/ml),

10 – objętość wody dejonizowanej użytej do ekstrakcji z filtra (ml),

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr (l),

$\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika odzysku,

F – współczynnik konwersji (przeliczenia stężenia anionów na stężenie kwasu): F = 1,0284 dla jonów chlorkowych, F = 1,0126 dla jonów bromkowych, F = 1,0163 dla jonów azotanowych,

k – krotność rozcieńczenia: k = 50 (dla próbki powietrza 240 l), k = 12,5 (dla próbki powietrza 30 l) dla jonów chlorkowych, k = 10 (dla próbki powietrza 30 l) dla jonów bromkowych, k = 12,5 (dla próbki powietrza 240 l), k = 5 (dla próbki powietrza 30 l) dla jonów azotanowych.

### Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 482 [16]. Granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy ślepych próbek, które otrzymano przez ekstrakcję 10 ml wody stosowanego do pobierania próbek impregnowanego filtra kwarcowego. Do obliczenia LOD i LOQ wykorzystano wyliczone wartości odchylenia standardowego próbek i współczynniki nachylenia krzywych kalibracyjnych. Wyznaczone granice wykrywalności i oznaczalności jonów chlorkowych, bromkowych i azotanowych uzyskane na podstawie wyników przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 6.

W celu wyznaczenia całkowitej standardowej niepewności pomiarów przeprowadzono identyfikację

**Tabela 5.** Trwałość próbek powietrza zawierających po 10 µg Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> przechowywanych w temperaturze pokojowej  
**Table 5.** Stability of air samples, each containing 10 µg of Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> stored at room temperature

Czas przechowywania Storage time	Pole powierzchni piku Area of peaks (M±SD)	Zmiana powierzchni piku po przechowywaniu próbek Variation of peak area after sample storage [%] (M±SD)
<b>Cl<sup>-</sup></b>		
1 dzień / day	0,31±0,02	-
3 dni / days	0,31±0,02	-0,31±0,03
7 dni / days	0,32±0,03	3,50±0,04
10 dni / days	0,41±0,02	32,05±0,03
<b>Br<sup>-</sup></b>		
1 dzień / day	0,109±0,002	-
3 dni / days	0,11±0,01	3,89±0,01
7 dni / days	0,11±0,01	3,14±0,01
10 dni / days	0,12±0,02	7,29±0,02
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>		
1 dzień / day	0,15±0,01	-
3 dni / days	0,15±0,01	-3,13±0,01
7 dni / days	0,16±0,01	5,06±0,02
10 dni / days	0,21±0,03	37,99±0,03

i analizę źródeł niepewności (przypadkowych i nieprzypadkowych).

Przy wyznaczaniu niepewności procesu pobierania próbek uwzględniono: niepewność związaną ze stabilnością aspiratora, niepewność przepływomierza (ze świadectwa wzorcowania), niepewność odczytu przepływu na rotametrze, niepewność czasu pobierania próbki uwzględniającą czas uśredniania i niepewność miernika czasu, niepewność związaną z próbnikiem [29] oraz niepewność związaną z przechowywaniem próbek (do 7 dni).

Przy wyznaczaniu niepewności procesu analitycznego uwzględniono: niepewność materiału odniesienia/wzorca podaną przez producenta, niepewność związaną z rozcieńczaniem roztworów, niepewności naczyń pomiarowych i pipet stosowanych w badaniach podane przez producenta lub wyznaczone przez sprawdzenie, niepewność wyznaczenia funkcji kalibracji jako względne odchylenie standardowe (na podstawie wyników z tabeli 2), niepewność precyzji analitycznej jako względne odchylenie standardowe – precyzję zakresu i niepewności wyznaczonych odzysków dla

**Tabela 6.** Parametry i dane walidacyjne metody oznaczenia HCl, HBr i HNO<sub>3</sub>  
**Table 6.** Parameters and validation data for the determination method of HCl, HBr and HNO<sub>3</sub>

Parameter	HCl	HBr	HNO <sub>3</sub>
Wartość dopuszczalna / Limit value [mg/m <sup>3</sup> ]	NDS = 5,0	NDS = 6,5	NDS = 1,4
Zakres pomiarowy / Measurement range [mg/m <sup>3</sup> ]	0,428–10,7	0,675–16,9	0,106–2,65
Pobrane powietrze / Air volume sampled for analysis [l]	240	30	240
Krzywa wzorcowa / Calibration curve [µg/ml]	0,2–5	0,2–5	0,2–5
Współczynnik konwersji / Conversion factor	1,0284	1,0126	1,0163
Krotność rozcieńczenia próbki / Multiplicity of the sample dilution	50	10	5
Granica wykrywalności / Limit of detection (LOD) [ng/ml]	15 Cl <sup>-</sup>	23 Br <sup>-</sup>	19 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Granica oznaczalności / Limit of quantification (LOQ) [ng/ml]	45 Cl <sup>-</sup>	68 Br <sup>-</sup>	56 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Niepewność / Uncertainty [%]			
względna całkowita / relative total	11,4	10,8	11,2
rozszerzona / extended	22,8	21,6	22,4

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie / MAC(TWA) – maximum admissible concentration, the timeweighted, NDSch – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe / MAC(STEL) – maximum admissible short-term concentration, NDSP – najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe / MAC(C) – maximum admissible ceiling concentration.

zakresu (w %). Niepewność obciążenia wyniku wynikająca z niepełnego odzysku czynnika chemicznego z filtra (określona w warunkach laboratorium) nie została uwzględniona, ponieważ została wprowadzona jako korekta pomiaru (we wzorze 1).

Względna niepewność złożoną wyniku pomiaru obliczono na podstawie względnych niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności [30].

Niepewności rozszerzone wyliczono przy zastosowaniu współczynnika rozszerzenia  $k = 2$  dla poziomu ufności 95%.

Ustalone parametry walidacyjne opracowanej metody przedstawiono w tabeli 6.

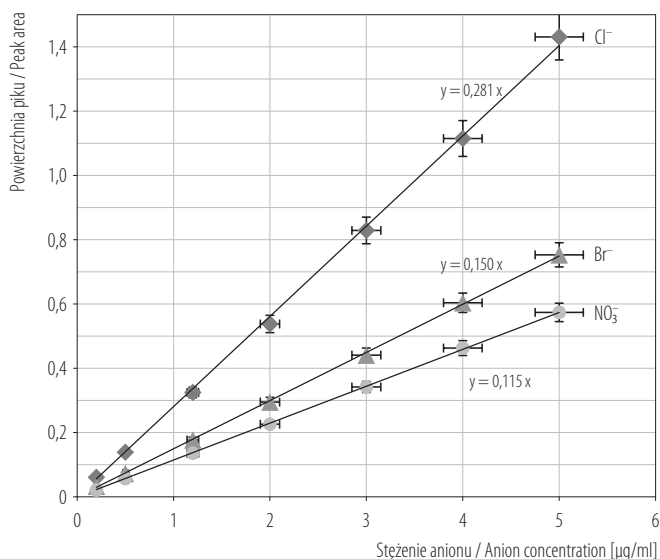
## OMÓWIENIE

Po analizie chromatograficznej roztworów kalibracyjnych wykreślono zależność stężenia każdego jonu (w  $\mu\text{g/ml}$ ) od powierzchni pików. Uzyskano krzywe wzorcowe opisane funkcjami kalibracji pierwszego stopnia  $y = ax + b$ . Wyliczone średnie wartości współczynników korelacji krzywych były równe 0,9996 (dla  $\text{Cl}^-$ ), 0,9999 (dla  $\text{Br}^-$ ) i 0,9998 (dla  $\text{NO}_3^-$ ). Przyjmuje się, że im wartość bezwzględna współczynnika korelacji jest bliższa jedności, tym silniejszy jest związek pomiędzy zmiennymi [30]. Metody służące do oznaczenia substancji, które wykorzystują regresję liniową, określają kryterium dla współczynnika korelacji  $r = 0,995$ . Uzyskane wyniki spełniły założone kryterium.

Przeprowadzono analizę krzywych kalibracyjnych i zastosowano test t-Studenta do sprawdzenia istotności wyrazu wolnego (dla liczby stopni swobody  $n-2$  oraz przyjętego poziomu prawdopodobieństwa 0,05). Wyrazy wolne dla wyznaczonych krzywych kalibracyjnych nie różniły się od wartości 0 w sposób statystycznie istotny i można je było pominąć. Krzywe kalibracyjne wyznaczone jako zależności liniowe przechodzące przez początek układu współrzędnych przedstawiono na rycinie 2.

Zakres pomiarowy oznaczania jonów chlorkowych 0,2–5,0  $\mu\text{g/ml}$  odpowiadał zakresowi stężeń HCl w powietrzu:

- 0,428–10,7  $\text{mg/m}^3$  (dla objętości próbki powietrza 240 l, współczynnika przeliczenia stężenia anionów na stężenie kwasu 1,0284 i krotności rozcieńczenia 50), co w odniesieniu do wartości NDS stanowi 0,09–2,14 wartości NDS ( $5 \text{ mg/m}^3$ ) [12],
- 0,857–21,4  $\text{mg/m}^3$  (dla objętości próbki powietrza 30 l, współczynnika przeliczenia stężenia anionów



Rycina 2. Krzywe kalibracji anionów  
Figure 2. The anions calibration curves

na stężenie kwasu 1,028 i krotności rozcieńczenia 12,5), co w odniesieniu do wartości NDS stanowi 0,09–2,14 wartości NDSCh ( $10 \text{ mg/m}^3$ ) [12].

Zakres pomiarowy oznaczania jonów bromkowych 0,2–5,0  $\mu\text{g/ml}$  odpowiadał zakresowi stężeń HBr w powietrzu:

- 0,675–16,9  $\text{mg/m}^3$  (dla objętości próbki powietrza 30 l, współczynnika przeliczenia stężenia anionów na stężenie kwasu 1,0126 i krotności rozcieńczenia 10), co w odniesieniu do wartości NDS stanowi 0,1–2,6 wartości NDSP ( $6,5 \text{ mg/m}^3$ ) [12].

Zakres pomiarowy oznaczania jonów azotanowych(V) 0,2–5,0  $\mu\text{g/ml}$  odpowiadał zakresowi stężeń  $\text{HNO}_3$  w powietrzu:

- 0,106–2,65  $\text{mg/m}^3$  (dla objętości próbki powietrza 240 l, współczynnika przeliczenia stężenia anionów na stężenie kwasu 1,0163 i krotności rozcieńczenia 12,5), co w odniesieniu do wartości NDS stanowi 0,08–1,9 wartości NDS ( $1,4 \text{ mg/m}^3$ ) [12],
- 0,34–8,47  $\text{mg/m}^3$  (dla objętości próbki powietrza 30 l, współczynnika przeliczenia stężenia anionów na stężenie kwasu 1,016 i krotności rozcieńczenia 5), co w odniesieniu do wartości NDS stanowi 0,13–3,26 wartości NDSCh ( $2,6 \text{ mg/m}^3$ ) [12].

W wyniku badania precyzji pomiarów wyznaczono względne niepewność standardowe związane z dokładnością analityczną wyrażone jako średnie współczynniki zmienności, które dla badanych zakresów wyniosły, odpowiednio, 3,2% (dla  $\text{Cl}^-$ ), 2,3% (dla  $\text{Br}^-$ ) oraz 2,8% (dla  $\text{NO}_3^-$ ) i nie przekraczały wartości 5%. Otrzymane



wartości precyzji posłużyły do wyliczenia niepewności całkowitej metody.

Badania trwałości roztworów potwierdziły zasadę, że w przypadku roztworów o stężeniach na poziomie  $\mu\text{g/ml}$  należy je przygotowywać w dniu analizy.

Przy zastosowaniu podanego sposobu przygotowania próbki do oznaczania odzysk z impregnowanego filtra kwarcowego wszystkich analitów był bardzo dobry. Wyznaczony średni współczynnik odzysku obejmujący zakres pomiarowy dla jonów chlorkowych wyniósł 1,03, jonów bromkowych – 0,96 i jonów azotanowych – 0,99. Otrzymane parametry spełniły wymagania normy ISO 21832 [29], zgodnie z którą średni analityczny odzysk powinien wynosić co najmniej 90% dla materiałów objętych zakresem zastosowania procedury pomiarowej.

Z analizy przechowywanych próbek wynika, że po przechowywaniu w temperaturze pokojowej są one trwałe przez 7 dni (tabela 5). Powierzchnie pików oznaczanych jonów nie zmieniły się w tym czasie więcej niż o 5%.

Oszacowane wartości niepewności rozszerzonych (współczynnika rozszerzenia  $k = 2$  dla poziomu ufności 95 %) pomiaru przedstawione w tabeli 6 nie przekraczały 30%. Opracowana metoda spełniła zalecenia normy PN-EN 482 [16].

## WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę jednoczesnego oznaczania lotnych kwasów nieorganicznych w próbkach powietrza na stanowiskach pracy. Spośród kwasów nieorganicznych stosowanych powszechnie w różnych gałęziach przetwórstwa chemicznego i przemysłowego wybrano HCl, HBr i  $\text{HNO}_3$ . W opracowanej metodzie wykorzystano: technikę wzbogacania analitów na etapie pobierania próbek powietrza; wymycie osadzonych na impregnowanym  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  filtrze kwarcowym substancji wodą dejonizowaną wspomaganą ultradźwiękami w celu przygotowania próbki do analizy i technikę IC z detekcją konduktometryczną na etapie oznaczeń końcowych. Chlorowodór, bromowodór i kwas azotowy(V) oznaczano jako jony chlorkowe, bromkowe i azotanowe(V) w sporządzonych roztworach. Do obliczenia stężenia kwasów w badanym powietrzu (w  $\text{mg/m}^3$ ) zastosowano współczynniki konwersji w celu przeliczenia stężenia anionów na stężenie odpowiedniego kwasu.

Metoda umożliwia oznaczanie wybranych substancji w powietrzu środowiska pracy w zakresach stężeń odpowiadających zakresowi 0,1–2 wartości NDS

i 0,5–2 wartości NDSCh i NDSP. Zastosowanie różnej krotności rozcieńczania roztworu próbki otrzymanego po wymyciu substancji z impregnowanego filtra umożliwia wykorzystanie tych samych zakresów krzywych wzorcowych przy oznaczaniu stężenia jonów.

Metoda może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na chlorowodór, bromowodór i kwas azotowy(V) w powietrzu na stanowiskach pracy.

## PIŚMIENNICTWO

1. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE z późniejszymi zmianami. DzUrz z 2006 r., UE L 396/1.
2. European Chemicals Agency [Internet]. [cited 2021 Sept 6]. Available from: <https://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals>.
3. Produkcja wyrobów przemysłowych w 2019 r. Warszawa: Główny Urząd Statystyczny; 2020.
4. Howe AM, Bradley SD, Keen C, Cottrell SJ, Sandys VE. Measurement of HCl in workplace air. HSL/2006/40. Final report on JS2002837 [cited 2021 Sept 6]. Health and Safety Laboratory, Buxton, Derbyshire, UK. Available from: [https://www.hse.gov.uk/research/hsl\\_pdf/2006/hsl0640.pdf](https://www.hse.gov.uk/research/hsl_pdf/2006/hsl0640.pdf).
5. Kaur R, Mavi GK. Removal of heavy metal from industrial sludge by inorganic acid. J Pharmacogn Phytochem. 2019;8(4):3524–3528.
6. Gunarathne V, Rajapaksha AU, Vithanage M, Adassoriya NM, Cooray AT, Liyanage S, et al. Heavy metal dissolution mechanisms from electrical industrial sludge. Sci Total Environ. 2019;696:133922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133922>.
7. Dhawan H, Sharma DK. Advances in the chemical leaching (inorgano-leaching), bio-leaching and desulphurisation of coals. Internat J Coal Sci Technol. 2019;6(2): 169–183. <https://doi.org/10.1007/S40789-019-0253-6>.
8. Elomaa H, Seisko S, Junnila T, Sirviö T, Wilson BP, Aromaa JJ, et al. The Effect of the Redox Potential of Aqua Regia and Temperature on the Au, Cu, and Fe Dissolution from WPCBs. Recycling. 2017;2:14. <https://doi.org/10.3390/RECYCLING2030014>.
9. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji,

- oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 z późniejszymi zmianami. DzUrz z 2008 r., UE L 353/1.
10. Starek A. Kwas azotowy(V). Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst Met Oceny Środow Pr.* 2009;60(2):65–78.
11. Rydzyński K, Kuchowicz E. Bromowodór. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst Met Oceny Środow Pr.* 2004;41(3):71–80.
12. 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 r., poz. 1286, zm.: DzU 2020 r., poz 61, DzU 2021 r., poz. 325.
13. PN-Z-04335:2006. Ochrona czystości powietrza – Oznaczenie bromowodoru na stanowiskach pracy metodą turbidymetryczną. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2006.
14. PN-Z-04450:2014-08. Ochrona czystości powietrza – Oznaczenie chlorowodoru na stanowiskach pracy metodą turbidymetryczną z pobieraniem próbek na filtry. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2014.
15. PN-Z-04009-07:1974. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości azotu i jego związków – Oznaczenie kwasu azotowego oraz sumy kwasu azotowego i tlenków azotu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z kwasem fenolodwusulfonowym. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 1974.
16. PN-EN 482:2021. Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężeń czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2021.
17. National Institute for Occupational Safety and Health: Method 7906. PARTICULATE FLUORIDES and HYDROFLUORIC ACID by Ion Chromatography. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Issue 2: 20 May 2014 [cited 2021 Sept 6]. Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7906.pdf>.
18. National Institute for Occupational Safety and Health: Method 7907. VOLATILE ACIDS by Ion Chromatography (Hydrogen Chloride, Hydrogen Bromide, Nitric Acid). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Issue 1: 20 May 2014 [cited 2021 Sept 6]. Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7907.pdf>.
19. National Institute for Occupational Safety and Health: Method 7908. NON-VOLATILE ACIDS (Sulfuric Acid and Phosphoric Acid). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Issue 1: 10 May 2014 [cited 2021 Sept 6]. Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7908.pdf>.
20. ISO 21438-1:2007. Workplace atmospheres – Determination of inorganic acids by ion chromatography – Part 1: Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid). International Organization for Standardization; 2007.
21. ISO 21438-2:2009. Workplace atmospheres – Determination of inorganic acids by ion chromatography – Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid). International Organization for Standardization; 2009.
22. ISO 21438-3:2010. Workplace atmospheres – Determination of inorganic acids by ion chromatography – Part 3: Hydrofluoric acid and particulate fluorides. International Organization for Standardization; 2010.
23. Analytical Chemical Method. Method No. ID-165SG. Acid Mist In Workplace Atmospheres. OSHA Technical Center, Salt Lake City: Occupational Safety and Health Administration (OSHA); 1985.
24. Method IO-4.2 Determination of Reactive Acidic and Basic Gases and Strong Acidity of Atmospheric Fine Particles (<2.5 μm). Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air EPA/625/R-96/010a. Cincinnati, Ohio: Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency; 1999.
25. Howe A, Musgrove D, Breuer D, Gusbeth K, Moritz A, Demange M, et al. Evaluation of Sampling Methods for Measuring Exposure to Volatile Inorganic Acids in Workplace Air. Part 1: Sampling Hydrochloric Acid (HCl) and Nitric Acid (HNO<sub>3</sub>) from a Test Gas Atmosphere. *J Occup Environ Hyg.* 2011;8:492–502. <https://doi.org/10.1080/15459624.2011.596465>.
26. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2002.
27. Szewczyńska M, Pągowska E, Pyrżyńska K. Emissions of fluorides from welding processes. *J Environ Sci.* 2015;37: 179–183. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.03.024>.

- 
28. Kowalska J, Lis M, Biesaga M. Determining Potassium Bromate in the Inhalable Aerosol Fraction in Workplace Air with Ion Chromatography. *Saf Health Work*. 2021;12(2):209–216. <https://doi.org/10.1016/j.shaw.2020.12.005>.
29. PN-EN ISO 21832:2020-10 – wersja angielska Powietrze na stanowiskach pracy – Metale i metaloidy w cząstkach zawieszonych w powietrzu – Wymagania dotyczące oceny procedur pomiarowych. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2020.
30. Dobecki M. Walidacja metod pomiarowych i szacowanie niepewności pomiaru czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy. *Med Pr*. 2012;63(6):723–732.