

Elżbieta Jankowska, Piotr Sobiech

Ochrona pracowników przed narażeniem na nanoobiekty

Zalecenia – działania aktywne i reaktywne



Elżbieta Jankowska, Piotr Sobiech

Ochrona pracowników przed narażeniem na nanoobiekty

Zalecenia – działania aktywne i reaktywne

CIOP  PIB

Warszawa 2013

Opracowano i wydano w ramach II etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (2011-2013) finansowanego w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy

dr inż. Elżbieta Jankowska, mgr inż. Piotr Sobiech

– Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki

Jolanta Maj

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2013

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

tel. (22) 623 36 98, fax (22) 623 36 93, 623 36 95, www.ciop.pl

1.	WPROWADZENIE	5
2.	OCHRONA PRACOWNIKÓW PRZED NARAŻENIEM NA NANOOBIEKTY	5
3.	BADANIE PYLISTOŚCI NANOMATERIAŁÓW	6
	3.1. Badanie pylistości materiałów zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 15051:2006	7
	3.2. Badanie pylistości nanomateriałów zgodnie z zaleceniami dokumentu ISO/TS 12025:2012	15
	3.3. Prace normalizacyjne w zakresie metod badania pylistości nanomateriałów	19
	3.4. Metodyka i stanowisko do badania pylistości nanomateriałów opracowane w CIOP-PIB	22
4.	ŚRODKI OCHRONY ZBIOROWEJ PRZED NARAŻENIEM NA NANOOBIEKTY	26
	4.1. Wentylacja i klimatyzacja	26
	4.2. Filtry powietrza	31
5.	BIBLIOGRAFIA	36

1. WPROWADZENIE

Intensywny wzrost ilości wytwarzanych nanomateriałów oraz liczby ich zastosowań w przemyśle [11] obliguje do podejmowania działań mających na celu zapewnienie właściwej ochrony pracowników przed narażeniem na nanoobiekty uwalniające się do środowiska pracy w procesach produkcyjnych. Działania te mogą być aktywne i reaktywne. Działania aktywne polegają na rozpoznawaniu potencjalnych zagrożeń i uwzględnianiu konieczności ich ograniczenia już na etapie projektowania procesów, w których są stosowane nanomateriały. Natomiast działania reaktywne to stosowanie odpowiednich środków ochronnych, przede wszystkim środków ochrony zbiorowej, i monitorowanie na bieżąco ich efektywności w usuwaniu cząstek o nanowymiarach ze środowiska pracy.

2. OCHRONA PRACOWNIKÓW PRZED NARAŻENIEM NA NANOObIEKTY

Działaniem aktywnym zmierzającym do ochrony pracowników przed narażeniem na nanoobiekty jest prognozowanie narażenia w zależności od stosowanego procesu produkcyjnego. **Badanie pylistości nanomateriałów** polega na generowaniu (z zachowaniem stałych warunków generacji) aerozolu z nanomateriału, a następnie badaniu jego parametrów fizycznych i czasu utrzymywania się nanoobjektów w powietrzu. Jest to istotne źródło informacji w prognozowaniu naraże-

nia pracowników na nanoobiekty występujące na stanowiskach pracy, na których może dochodzić do ich uwalniania się z nanomateriałów stosowanych w procesach. Pylistość jest również kluczowym parametrem w ocenie zagrożenia wybuchem.

Gdy nie jest możliwe znaczne ograniczenie pylistości nanomateriałów wykorzystywanych w procesach produkcyjnych lub ich szkodliwość wymaga specjalnego zabezpieczenia pracowników przed nanoobjektami występującymi w środowisku pracy, wówczas **powinny być stosowane przede wszystkim właściwe środki ochrony zbiorowej**, a mianowicie hermetyzacja procesów (obudowy całkowite) lub wentylacja miejscowa (w laboratoriach najczęściej różne typy dygestoriów) – wyposażone w odpowiednie filtry powietrza. Wentylacja miejscowa powinna być zawsze wspomagana przez wentylację ogólną pomieszczeń.

3. BADANIE PYLISTOŚCI NANOMATERIAŁÓW



Badając pylistość nanomateriałów, możesz prognozować emisję nanoobjektów do środowiska pracy.

Proces uwalniania się do otaczającego powietrza nanoobjektów z nanomateriałów ma duże znaczenie podczas projektowania oraz przebiegu wielu procesów przemysłowych. Uwalniające się nanoobjekty mogą mieć negatywny wpływ na zdrowie ludzi oraz na środowisko naturalne. Wpływ ten zależy od rodzaju nanomateriału oraz intensywności uwalniania się nanoobjektów. Dlatego ważne jest uzyskiwanie danych na temat skłonności nanomateriałów do uwalniania nanoobjektów, dzięki którym narażenie na nie można oceniać, kontrolować i minimalizować.

Słonność do uwalniania się nanoobektów z nanomateriałów jest uzależniona zarówno od właściwości fizykochemicznych nanomateriałów, jak i od rodzaju procesów, w których dochodzi do ich uwalniania. Obecnie nie jest możliwe zmierzenie pylistości nanomateriału jedną metodą w pełni charakteryzującą parametry nanoobektów uwalniających się w różnych procesach, w których jest on stosowany.

3.1. Badanie pylistości materiałów zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 15051:2006

W normie PN-EN 15051:2006 [34] zawarto opis standardowych metod pomiaru pylistości materiałów, umożliwiających wykonywanie pomiarów dla poszczególnych frakcji wymiarowych aerozolu (istotnych ze względu na skutki zdrowotne), których definicje zostały podane w normie PN-EN 481:1998 [22]. W wyniku dyskusji w ramach prac Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy frakcje zdefiniowane w normie PN-EN 481:1998 zostały nazwane i określone jako:

- ♦ frakcja wdychalna – frakcja aerozolu wnikaąca przez nos i usta, która po zdeponowaniu w drogach oddechowych stwarza zagrożenie dla zdrowia
- ♦ frakcja torakalna – frakcja aerozolu wnikaąca do dróg oddechowych w obrębie klatki piersiowej, która stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze tchawiczo-oskrzelowym i obszarze wymiany gazowej
- ♦ frakcja respirabilna – frakcja aerozolu wnikaąca do dróg oddechowych, która stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze wymiany gazowej.

W normie PN-EN 15051:2006 [34] przedstawiono dwie standardowe metody badania pylistości materiałów (metody odniesienia), różniące się przede wszystkim sposobem generowania aerozolu, a mianowicie:

- metodę A – obrotowego bębna
- metodę B – ciągłego opadania materiału.

Wyniki uzyskane z zastosowaniem metod A i/lub B służą do określenia pylistości materiałów w odniesieniu do odpowiednich frakcji wymiarowych cząstek, a mianowicie

pylistości frakcji wdychalnej, torakalnej i respirabilnej w przypadku danych uzyskanych metodą obrotowego bębna i pylistości frakcji wdychalnej i respirabilnej w przypadku danych uzyskanych metodą ciągłego opadania materiału. Uzyskane wyniki badań pylistości dla poszczególnych frakcji wymiarowych cząstek, w postaci wskaźników masowych pylistości obliczonych jako iloraz masy (w mg) danej frakcji pyłu do masy (w kg) materiału użytego do badania, stanowią podstawę do kategoryzacji materiałów ze względu na ich pylistość. Ta kategoryzacja ma na celu dostarczenie użytkownikom (przedsiębiorcom, wytwórcom, służbom bhp oraz pracownikom) informacji na temat potencjalnej emisji pyłu w miejscu pracy podczas wytwarzania i stosowania materiałów. Dzięki wiedzy na ten temat wytwórcy mogą podjąć działania w celu zmniejszenia pylistości produkowanych materiałów, a zatem zwiększenia bezpieczeństwa ich stosowania w procesach technologicznych. Natomiast użytkownicy materiałów mogą w trakcie planowania produkcji ocenić, jaka będzie emisja pyłu w wyniku przewidzianych operacji, oraz wybrać, jeśli to możliwe, materiał mniej pylisty.

Zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie PN-EN 15051:2006 [34], w przypadku stosowania każdej z metod odniesienia (metody A – obrotowego bębna lub metody B – ciągłego opadania materiału), stanowisko do wykonywania badań pylistości powinno się składać z następujących sekcji: generowania pyłu, transportowania pyłu, pobierania próbek i frakcjonowania pyłu. Standardowa ilość badanego materiału, o znanej zawartości wilgoci, jest ważona, a następnie umieszczana w sekcji generowania pyłu, gdzie – przez określony czas – jest stosowana do badań prowadzonych w standardowych warunkach. Uwolniony do powietrza pył jest przemieszczany przez sekcję transportowania do sekcji pobierania próbek, skąd – z zastosowaniem separatorów frakcyjnych – pył jest rozdzielany na frakcje zgodnie z wielkością średnicy aerodynamicznej cząstek. W sekcji zbierania poszczególne frakcje pyłu są deponowane na odpowiednim medium w celu dalszej analizy.

Zalecenia normy PN-EN 15051:2006 [34] mają zastosowanie do materiałów sproszkowanych, granulowanych oraz występujących w postaci grudek. Obie metody odniesienia mają na celu symulowanie procesów, w których materiały te są przesypane. Metody odniesienia różnią się intensywnością oraz czasem generowania pyłu z materiału. Niekiedy pylistość materiału określona dwiema opisanymi metodami może być różna. Dotyczy to na przykład materiałów, które mogą tworzyć

aglomeraty oraz tych, które charakteryzują się strukturą zdolną do rozpadu w wyniku dłuższego czasu generowania. Ze względu na występowanie tych efektów użytkownik materiału powinien wybrać metodę badania pylistości najodpowiedniejszą dla badanego materiału i procesu generowania. Wybór metody odniesienia powinien być uzasadniony w raporcie z badań.

Na właściwości materiałów o dużej powierzchni właściwej istotny wpływ mogą mieć warunki środowiska, takie jak wilgotność względna powietrza, temperatura, efekty elektrostatyczne, zawartość wilgoci w samych materiałach, aglomeracja itd. Dlatego, w celu uzyskania właściwych wyników, w trakcie badań powinno się kontrolować temperaturę i wilgotność powietrza. W każdym przypadku wyniki badania warunków środowiskowych powinny być dokumentowane. Warunki prowadzenia badań powinny być następujące: wilgotność względna (50 ± 10)%, temperatura (21 ± 3) °C. Zawartość wilgoci w badanym materiale powinna być określana zgodnie z procedurą zawartą w załączniku B normy PN-EN 15051:2006 [34], a gęstość badanego materiału zgodnie z procedurą opisaną w załączniku C tej normy. Normami związanymi z PN-EN 15051:2006 są:

- ♦ PN-EN 1232:2002 *Powietrze na stanowiskach pracy – Pompki do pobierania próbek czynników chemicznych metodą dozymetrii indywidualnej – Wymagania i metody badań* [24]
- ♦ PN-EN 13205:2004 *Powietrze na stanowiskach pracy – Ocena funkcjonowania przyrządów do pomiaru stężeń pyłu zawieszzonego w powietrzu* [30]
- ♦ ISO 15767:2009 *Workplace atmospheres – Controlling and characterizing uncertainty in weighing collected aerosols* [37].

Metoda A – obrotowego bębna

W przypadku metody obrotowego bębna pył jest generowany na skutek wielokrotnego przesypywania próbki materiału w niewielkim poziomym strumieniu powietrza. Uwalniany pył jest porywany przez strumień powietrza i transportowany do sekcji pobierania próbek, gdzie jest rozdzielany na trzy frakcje (odpowiednio do średnicy aerodynamicznej cząstek): wdychalną, torakalną i respirabilną. Schemat stanowiska do badania pylistości materiałów metodą A (obrotowego bębna) przedstawiono na rysunku 1 (wymiary w mm).

Wskaźnik masowy pylistości każdej z oznaczanych frakcji (w mg/kg): wdychalnej, torakalnej i respirabilnej, jest obliczany przez podzielenie masy pyłu zebranego dla każdej z frakcji pyłu (w mg) przez masę materiału zastosowanego w badaniach pylistości (w kg). Wskaźnik ten oblicza się z zastosowaniem równań (1-3):

$$w_{I,A} = \frac{\Delta m_{20} + \Delta m_{80} + \Delta m_f}{m_s} \quad (1)$$

$$w_{T,A} = \frac{\Delta m_{80} + \Delta m_f}{m_s} \quad (2)$$

$$w_{R,A} = \frac{\Delta m_f}{m_s} \quad (3)$$

gdzie:

$w_{I,A}$ – wskaźnik masowy pylistości frakcji wdychalnej, w mg/kg

$w_{T,A}$ – wskaźnik masowy pylistości frakcji torakalnej, w mg/kg

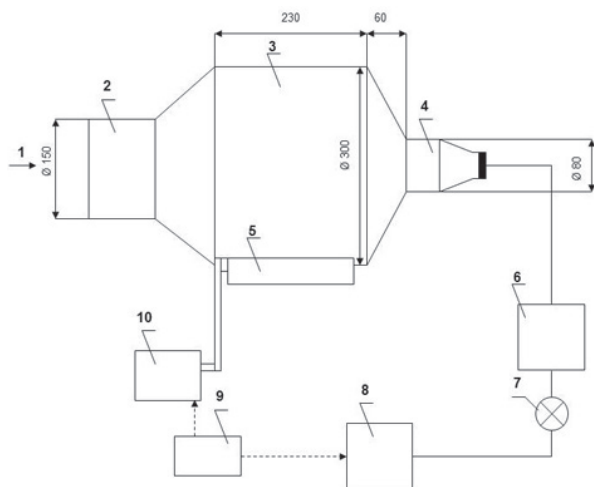
$w_{R,A}$ – wskaźnik masowy pylistości frakcji respirabilnej, w mg/kg

m_s – masa badanej próbki pyłu, w kg

Δm_{20} – masa pyłu zebranego w piance o porowatości 20 ppi, w mg

Δm_{80} – masa pyłu zebranego w piance o porowatości 80 ppi, w mg

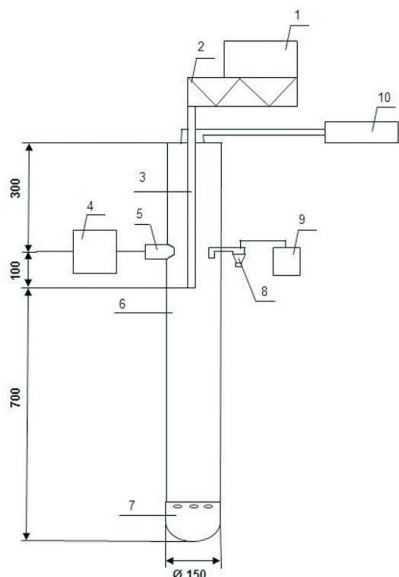
Δm_f – masa pyłu zebranego na filtrze końcowym, w mg.



Rys. 1. Schemat stanowiska do badania pylistości materiałow metodą A – obrotowego bębna (PN-EN 15051:2006 [34]): 1 – dopływ powietrza, 2 – część wlotowa (filtr ochronny), 3 – sekcja generowania pyłu – obrotowy bęben, 4 – sekcja zbierania pyłu (dwie pianki zatrzymujące cząstki o określonych wymiarach oraz filtr), 5 – rolki obrotowe, 6 – przepływomierz masowy, 7 – zawór kontrolny, 8 – pompa, 9 – regulator czasu, 10 – silnik

Metoda B – metoda ciągłego opadania materiału

W tej metodzie materiał opada w sposób ciągły w wolnym strumieniu powietrza. Pył uwolniony ze spadającego materiału jest porywany przez strumień powietrza do sekcji próbkowania, gdzie jest rozdzielany według średnicy aerodynamicznej cząstek na frakcje wdychalną i respirabilną. Schemat stanowiska do badania pylistości materiałów metodą B przedstawiono na rysunku 2 (wymiary w mm).



Rys. 2. Schemat stanowiska do badania pylistości materiałów metodą B – ciągłego opadania materiału (PN-EN 15051:2006 [34]): 1 – zbiornik na badany materiał, 2 – urządzenie odmierzające badany materiał, 3 – przewód prowadzący opadający materiał, 4 – pompa do pobierania próbek frakcji wdychalnej, 5 – głowica pomiarowa do pobierania frakcji wdychalnej, 6 – rura przepływu zwrotnego, 7 – zbiornik kolektora, 8 – głowica pomiarowa do pobierania frakcji respirabilnej, 9 – pompa do pobierania próbek frakcji respirabilnej, 10 – pompa do określania strumienia przepływu w rurze

Wskaźniki masowe pylistości frakcji wdychalnej i respirabilnej ($w_{I,B}$ i $w_{R,B}$ w mg/kg) są obliczane zgodnie z równaniami (4) – (6):

$$w_{I,B} = \frac{\Delta m_I}{m_c} \cdot \frac{Q_{\text{tot}}}{Q_I} \quad (4)$$

$$w_{R,B} = \frac{\Delta m_R}{m_c} \cdot \frac{Q_{\text{tot}}}{Q_R} \quad (5)$$

$$Q_{\text{tot}} = Q_R + Q_I + Q_m \quad (6)$$

gdzie:

Δm_I – masa frakcji wdychalnej pyłu zebranego w głowicy pomiarowej, w mg

Δm_R – masa frakcji respirabilnej pyłu zebranego w głowicy pomiarowej, w mg

m_c – masa materiału zebranego w zbiorniku kolektora, w kg

- Q_{tot} – całkowity strumień objętości, w dm^3/min
- Q_I – strumień przepływający przez głowicę pomiarową do zbierania frakcji wdychalnej, w dm^3/min
- Q_R – strumień przepływający przez głowicę pomiarową do zbierania frakcji respirabilnej, w dm^3/min
- Q_m – strumień przepływu w rurze, w dm^3/min .

Ocena pylistości materiałów

Wskaźniki masowe pylistości frakcji wdychalnej, torakalnej i respirabilnej różnych materiałów mogą być wykorzystane do takich celów, jak:

- ♦ kategoryzacja materiałów, zgodnie z ich skłonnością do emitowania pyłu, umożliwiającą służbom bhp i inżynierom procesów ocenę i kontrolę zagrożenia zdrowotnego związanego z emitowanym pyłem
- ♦ optymalizacja technicznych właściwości materiałów.

Pylistość materiałów powinna być kategoryzowana – na podstawie wskaźnika masowego pylistości frakcji wdychalnej, torakalnej lub respirabilnej – do jednej z czterech następujących kategorii: bardzo mała, mała, umiarkowana lub duża. Dla każdej z opisanych metod odniesienia podział pylistości powinien być przeprowadzony zgodnie z odpowiednim schematem kategoryzacji. Schematy te dla metod A i B, podane odpowiednio w tabelach 1 i 2, mają zastosowanie jedynie do wyników badań pylistości wykonanych metodami odniesienia zawartymi w normie PN-EN 15051:2006 [34]. Obie metody odniesienia różnią się ilością pyłu uwalnianego do powietrza, ponieważ technika generowania pyłu oraz ilość użytej energii w każdej z nich jest inna. Liczbowe wartości pylistości materiałów mogą być porównywane tylko wówczas, gdy zostały uzyskane tą samą metodą odniesienia. Obie metody dają zbliżoną kategorię pylistości materiału, ale w niektórych przypadkach różnica może być duża.

Tabela 1. Kategoryzacja pylistości dla metody A – obrotowego bębna

Kategoria pylistości	Wskaźnik masowy pylistości frakcji wdychalnej, $W_{I,A}$ mg/kg	Wskaźnik masowy pylistości frakcji torakalnej, $W_{T,A}$ mg/kg	Wskaźnik masowy pylistości frakcji respirabilnej, $W_{R,A}$ mg/kg
Bardzo mała	< 200	< 40	< 10
Mała	200 – 1000	40 – 200	10 – 50
Umiarkowana	> 1000 – 5000	> 200 – 1000	> 50 – 250
Duża	> 5000	> 1000	> 250

Tabela 2. Kategoryzacja pylistości dla metody B – ciągłego opadania materiału

Kategoria pylistości	Wskaźnik masowy pylistości frakcji wdychalnej, $W_{I,B}$ mg/kg	Wskaźnik masowy pylistości frakcji torakalnej, $W_{T,B}$	Wskaźnik masowy pylistości frakcji respirabilnej, $W_{R,B}$ mg/kg
Bardzo mała	< 250	nie dotyczy	< 25
Mała	250 – 2500		25 – 125
Umiarkowana	> 2500 – 12500		> 125 – 1250
Duża	> 12500		> 1250

Kategoryzacja pylistości materiału powinna być przedstawiana tak, jak w następujących przykładach:

- ♦ *pylistość zgodnie z PN-EN 15051, metoda A (lub B): frakcja wdychalna – mała (wartość*)*
- ♦ *pylistość zgodnie z PN-EN 15051, metoda A: frakcja torakalna – mała (wartość*)*
- ♦ *pylistość zgodnie z PN-EN 15051, metoda A (lub B): frakcja respirabilna – mała (wartość*)*.

*odpowiednio wartość wskaźnika masowego: $W_{I,A}$, $W_{T,A}$, $W_{R,A}$, $W_{I,B}$ i $W_{R,B}$.

W normie PN-EN 15051:2006 [34] jako przykładowe podano wartości pylistości siedmiu materiałów, ze względu na powszechność ich występowania w przemy-

śle i reprezentatywność rozkładów wymiarów emitowanych cząstek. Pylistość tych materiałów została określona obiema metodami odniesienia, tj. metodą A i metodą B, a wyniki badań są podane odpowiednio w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Kategoryzacja pylistości dla metody odniesienia A – obrotowego bębna

Materiał	Pylistość frakcji wdychalnej	Pylistość frakcji torakalnej	Pylistość frakcji respirabilnej
Siarczan baru	mała (450)*	umiarkowana (260)	umiarkowana (80)
Pył węglowy	duża (9320)	duża (3330)	duża (400)
Elektrokorund F1200	bardzo mała (170)	mała (140)	mała (40)
Talk	umiarkowana (2370)	umiarkowana (920)	umiarkowana (70)
Bentonit	umiarkowana (2390)	umiarkowana (940)	umiarkowana (140)
Siarka	mała (220)	bardzo mała (5)	bardzo mała (3)
Zasypka (przy odlewaniu wlewków, hutnictwo)	umiarkowana (4320)	duża (1710)	duża (310)

*Wartości podane w nawiasach to wskaźniki masowe pylistości, w mg/kg.

Tabela 4. Kategoryzacja pylistości dla metody odniesienia B – ciągłego opadania materiału

Materiał	Pylistość frakcji wdychalnej	Pylistość frakcji torakalnej	Pylistość frakcji respirabilnej
Siarczan baru	umiarkowana (5400)	nie dotyczy	umiarkowana (230)
Pył węglowy	duża (25800)		umiarkowana (900)
Elektrokorund F1200	bardzo mała (200)		mała (44)
Talk	duża (27900)		umiarkowana (390)
Bentonit	duża (14900)		umiarkowana (170)
Siarka	duża (24800)		bardzo mała (< LOD)
Zasypka (przy odlewaniu wlewków, hutnictwo)	umiarkowana (11700)		umiarkowana (390)

*Wartości podane w nawiasach to wskaźniki masowe pylistości, w mg/kg; LOD – poniżej granicy wykrywalności.

3.2. Badanie pylistości nanomateriałów zgodnie z zaleceniami dokumentu ISO/TS 12025:2012

W październiku 2012 r. został opublikowany dokument ISO/TS 12025:2012 [36], w którym w postaci ogólnych wytycznych przedstawiono procedury dotyczące przygotowania nanomateriałów do badań, generowania nanoobjektów z proszków nanomateriałów, pobierania próbek nanoobjektów uwalniających się do powietrza z nanomateriałów oraz raportowania danych dotyczących uwalniania się nanoobjektów. Procedury dotyczą pomiarów pylistości nanoobjektów uwalniających się z proszków podczas różnych procesów, począwszy od ich obróbki aż do dyspersji wysokoenergetycznej. W dokumencie stwierdzono, że wybór metody badania pylistości proszków nanomateriałów powinien być ściśle uzależniony od:

- ♦ właściwości proszków (wymiaru i kształtu cząstek oraz higroskopijności, gęstości, porowatości i tryboelektryczności nanomateriału)
- ♦ zgodności wybranej metody generowania nanomateriału z typowymi procesami, w których badane nanomateriały są stosowane.

Zalecanymi metodami generowania nanomateriałów podczas badania ich pylistości są [36]:

- ♦ metody z ustalonym poziomem stosowanej energii:
 - metoda obrotowego bębna i metoda ciągłego opadania materiału
 - metoda dynamiczna
- ♦ metody z regulowanym poziomem stosowanej energii:
 - metoda wstrząsania (ang. *vortex shaker*)
 - metoda o niezależnie regulowanych parametrach.

Metoda obrotowego bębna i metoda ciągłego opadania materiału, przedstawione w dokumencie [36], są takie same jak opisane w normie PN-EN 15051:2006 [34].

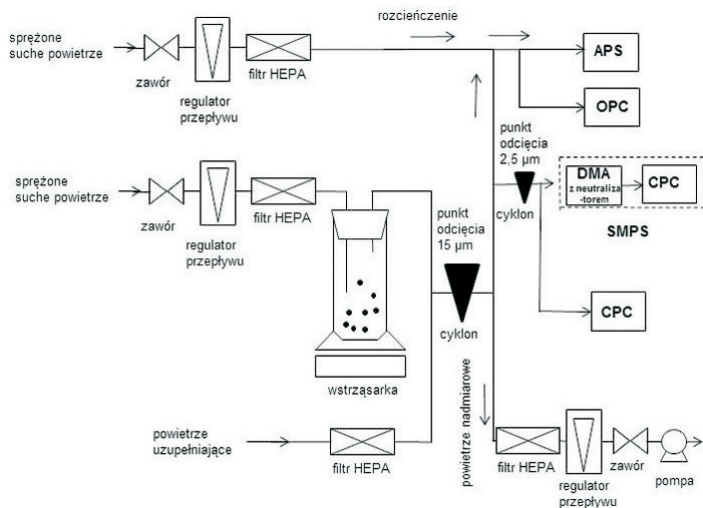
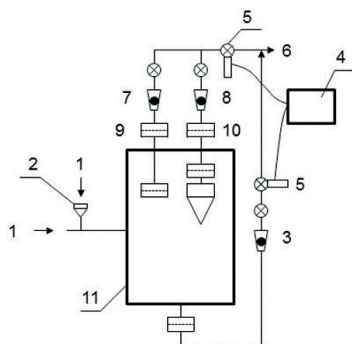
Metoda dynamiczna polega na podaniu badanego proszku za pomocą dozownika pneumatycznego do komory, a następnie pobieraniu próbek do pomiaru parametrów cząstek. Obecnie jest dostępna wersja stanowiska do badania pylistości materiałów w odniesieniu do pyłu całkowitego i pyłu respirabilnego [1]. Ogólny schemat stanowiska [1], którego ideę – zgodnie z dokumentem [36] – można

uważać za reprezentatywną dla metody dynamicznej określania pylistości proszków, przedstawiono na rysunku 3. Aby to stanowisko mogło być stosowane do badania pylistości nanomateriałów, zmian wymaga przede wszystkim zastosowanie aparatury pomiarowej umożliwiającej określenie co najmniej takich parametrów nanoobjektów, jak rozkład wymiarów i stężenie liczbowe nanoobjektów.

W metodzie *vortex shaker* energia do badanej próbki proszku jest dostarczana na poprzez stosowanie wstrząsarki [15]. Schemat ogólny przykładowego układu do badania pylistości nanomateriałów przedstawiono na rysunku 4 [15, 36].

Rys. 3. Schemat ogólny stanowiska do badania pylistości proszków metodą dynamiczną:

- 1 – wlot powietrza, 2 – podawanie proszku badanego materiału, 3 – regulator przepływu,
- 4 – regulator czasu, 5 – zawór elektromagnetyczny,
- 6 – źródło próżni, 7-8 – regulatory przepływu,
- 9 – pył całkowity, 10 – pył respirabilny,
- 11 – komora o objętości 5,7 dm³ [1, 36]

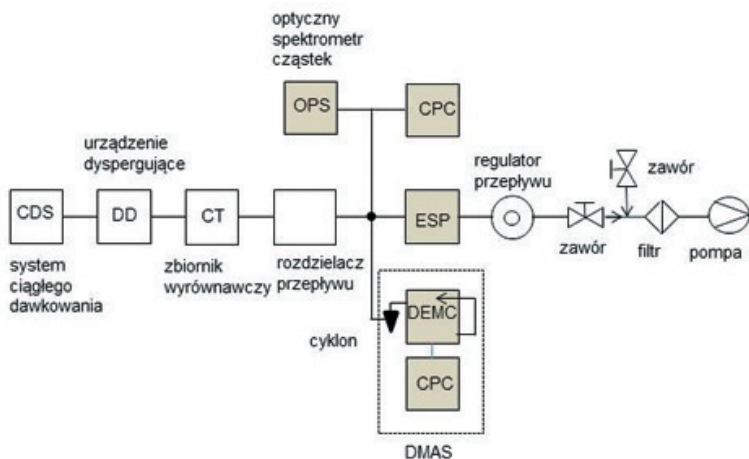


Rys. 4. Schemat przykładowego układu badania pylistości nanomateriałów metodą wstrząsania (*vortex shaker*) [15, 36]

W metodzie wstrząsania intensywność rozbijania aglomeratów, stężenie oraz przepływ są regulowane przez odpowiedni sposób podawania proszku, kontrolowanie przepływu powietrza oraz kontrolowanie prędkości obrotowej wstrząsarki. Do określania parametrów uwalniających się nanoobjektów zaproponowano stosowanie różnej aparatury pomiarowej, takiej jak licznik cząstek umożliwiający pomiary w odniesieniu do średnicy aerodynamicznej cząstek (ang. *aerodynamic particle counter* – APS), optyczny licznik cząstek (ang. *optical particle counter* – OPC), a w zależności od warunków pomiaru, również system analizy wymiarowej cząstek (ang. *scanning mobility particle counter* – SMPS).

Metoda o niezależnie regulowanych parametrach została zaprojektowana, aby umożliwić wykonywanie badań pylistości w warunkach jak najbardziej zbliżonych do rzeczywistego uwalniania się nanoobjektów z nanomateriałów [2, 36]. Metoda może być wykorzystywana do charakteryzowania uwalniania się cząstek z różnych rodzajów proszków, w tym krzemionki koloidalnej, sadzy oraz ditlenku tytanu. Za pomocą systemu ciągłego objętościowego dozowania proszek jest podawany do oddzielnego urządzenia, w którym następuje rozbijanie aglomeratów. Ze względu na rozdzielenie systemu dozującego proszek i rozbijającego aglomeraty można niezależnie zmieniać wielkość przepływu masowego oraz siły użytej do rozbijania aglomeratów. Układ pomiarowy do badania pylistości tą metodą przedstawiono na rysunku 5. W celu zminimalizowania wpływu „tła cząstek” (czyli obecności cząstek nie pochodzących z generowanych nanomateriałów) na wyniki badań, układ pomiarowy powinien być umieszczony w komorze z laminarnym przepływem powietrza.

Ze względu na dozowanie proszku w sposób ciągły w czasie dłuższym niż 30 s, jest możliwe określenie rozkładu wymiarów cząstek za pomocą analizatora wymiarowego (ang. *differential mobility analysing system* – DMAS), a całkowite stężenie cząstek jest mierzone z zastosowaniem licznika kondensacyjnego (ang. *condensation particle counter* – CPC). Optyczny spektrometr (OPS) umożliwia analizowanie rozkładu wymiarów oraz stężenia liczbowego cząstek o mikrometrycznych wymiarach, natomiast za pomocą próbnika (ang. *electrostatic precipitator* – ESP) są pobierane próbki generowanego aerozolu do dalszej analizy elektronowym mikroskopem skaningowym.



Rys. 5. Układ do badania pylistości proszków z niezależnym systemem dawkowania proszku i urządzeniem dyspergującym [2, 36]

Preferowanym w dokumencie [36] parametrem proponowanym do określania pylistości nanomateriałów jest liczba uwalniających się nanoobjektów, n , obliczana na podstawie szybkości uwalniania się nanoobjektów, n_t , przez bezpośredni pomiar stężenia liczbowego nanoobjektów, c_n , przy znanym przepływie aerozolu, V_t , oraz czasie pomiaru, t , obliczona ze wzoru (7):

$$n = n_t \cdot t = c_n \cdot V_t \cdot t = V_t \cdot \sum_i c_{n,i} \cdot \Delta t_i \quad (7)$$

Ostatni człon równania (7) jest stosowany wówczas, gdy uwalnia się zmienna ilość nanoobjektów w czasie.

Należy również podać parametry związane z uwalnianymi się nanoobjektami, a mianowicie górny i dolny wymiar mierzonych cząstek (np. 3 nm, 100 nm) oraz rodzaj mierzonej średnicy (np. średnica ruchliwości w przypadku SMPS). Pylistość nanomateriału może być wyrażana za pomocą:

- ♦ wskaźnika liczbowego odniesionego do masy nanomateriału użytego do badań, m , obliczonego ze wzoru (8), wyrażonego jako liczba cząstek/kg:

$$n_m = \frac{n}{m} \quad (8)$$

- ♦ wskaźnika liczbowego odniesionego do ubytku masy nanomateriału (Δm – różnica masy nanomateriału przed badaniami i po nich) obliczonego ze wzoru (9), wyrażonego jako liczba cząstek/kg:

$$n_{\Delta m} = \frac{n}{\Delta m} \quad (9)$$

W celu przeliczenia liczby uwalniających się nanoobjektów na objętość lub masę konieczna jest znajomość rozkładu wymiarów i kształtu nanoobjektów oraz ich porowatości i gęstości. Masa nanoobjektów uwolnionych z proszku podczas badań może być obliczona na podstawie ich gęstości i porowatości oraz gęstości proszku nanomateriału. Całkowite stężenie powierzchniowe cząstek może być również obliczone z wykorzystaniem rozkładu wymiarów cząstek lub bezpośrednio mierzone metodami elektrostatycznymi. W obu przypadkach należy uwzględnić kształt nanoobjektów lub ich morfologię, wprowadzając odpowiedni współczynnik korekcyjny. W celu zwiększenia poziomu wykrywalności nanoobjektów generowanych podczas badań należy zminimalizować poziom „tła cząstek”, czyli stężenie nanoobjektów w powietrzu przed rozpoczęciem badań pylistości.

3.3. Prace normalizacyjne w zakresie metod badania pylistości nanomateriałów

Jak przedstawiono w punkcie 3.2, w dokumencie ISO/TS 12025 [36] opracowanym w 2012 r. podano jedynie ogólne wytyczne dotyczące metod badania pylistości nanomateriałów. Dlatego w INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité – Francja), HSL (Health & Safety Laboratory – Anglia), IGF (Institute for the Research on Hazardous Substances – Niemcy), NRCWE (National Research Centre for the Working Environment – Dania), TNO (Netherlands Organization for Applied Scientific Research – Holandia) i w CIOP-PIB (Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy – Polska) są prowadzone prace badawcze, których celem jest opracowanie standardów (EN) badań pylistości z wykorzystaniem różnych sposobów generowania nanomateriałów, a mianowicie metodą obrotowego

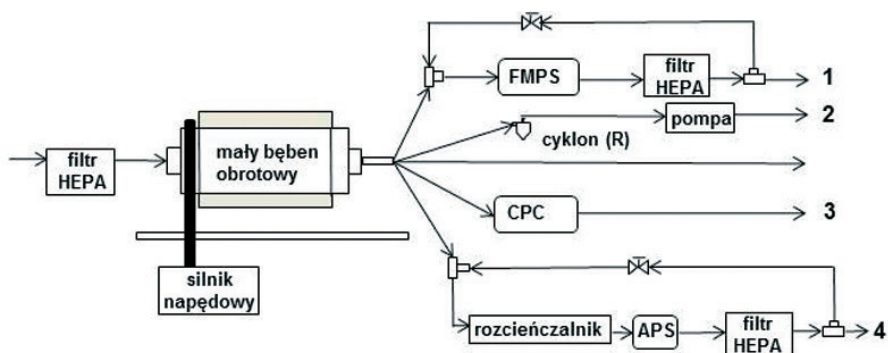
bębna (RD), ciągłego opadania materiału (CD), małego obrotowego bębna (SRD) i metodą wstrząsania (VS) [9, 21]. Podstawą metod nowo opracowanych są metody dotychczas stosowane do badania pylistości materiałów zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie PN-EN 15051:2006 [34] oraz metody zaproponowane w dokumencie ISO/TS 12025:2012 [36].

Należy jednak podkreślić, że w badaniu pylistości nanomateriałów określenie tylko ich masowych wskaźników (metodą grawimetryczną) jest niewystarczające, gdyż parametrami charakteryzującymi nanoobiekty uwalniane z nanomateriałów są bardziej ich stężenie liczbowe i rozkład wymiarów cząstek oraz powierzchnia cząstek. Zgodnie z definicją, przedstawioną w *Official Journal of the European Union* z dnia 20.10.2011 r. [20] i rekomendowaną do stosowania w EU, w przypadku charakteryzowania nanomateriałów należy określać stężenie liczbowe i rozkład wymiarów cząstek, szczególnie w zakresie ich wymiarów 1 – 100 nm. Wskazane jest również badanie stężenia powierzchniowego nanoobjektów. Dlatego stanowiska do badania pylistości, wykonane zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 15051:2006 [34], powinny być tak zmodyfikowane, aby było możliwe, oprócz określania stężeń frakcji metodą grawimetryczną, co najmniej określenie stężenia liczbowego i rozkładu wymiarów cząstek z zakresu 1 – 100 nm. Badanie parametrów cząstek o większych wymiarach jest również ważne, ponieważ nanoobjekty zawieszony w powietrzu bardzo często występują w postaci agregatów lub aglomeratów o wymiarach większych niż 100 nm. Podczas modyfikowania lub budowania nowych stanowisk istotne jest również dążenie do zmniejszania ilości nanomateriału stosowanego w badaniach ze względu na wysoką cenę takich materiałów oraz ochronę pracowników laboratorium wykonujących badania i ochronę środowiska (mniejsza emisja nanoobjektów do naturalnego środowiska człowieka).

Działania zmierzające do zmodyfikowania lub opracowania nowych stanowisk do badania pylistości nanomateriałów zostały zapoczątkowane w NRCWE i INRS.

W instytucie NRCWE zmodyfikowano jedną z metod przedstawionych w normie PN-EN 15051:2006 [34], a mianowicie metodę obrotowego bębna (ang. *rotating drum*). Zmiana polega między innymi na zmniejszeniu wymiarów elementów do generowania nanoobjektów z nanomateriałów, a metoda została nazwana

metodą małego bębna obrotowego (ang. *small rotating drum*) lub w skrócie metodą SRD [4, 10, 16]. Ogólny schemat stanowiska do badania pylistości nanomateriałów metodą SRD przedstawiono na rysunku 6. W zależności od celu badań próbki nanoobjektów mogą być pobierane metodą grawimetryczną (frakcja respirabilna, charakterystyczna dla nanomateriałów) i wybranymi metodami zliczania, np. z użyciem FMPS (ang. *fast mobility particle sizer spectrometer*), CPC – dostępnego kondensacyjnego licznika cząstek czy APS (ang. *aerodynamic particle sizer spectrometer*). Szczegółowy opis stanowiska pomiarowego został przedstawiony w publikacjach [10, 16].

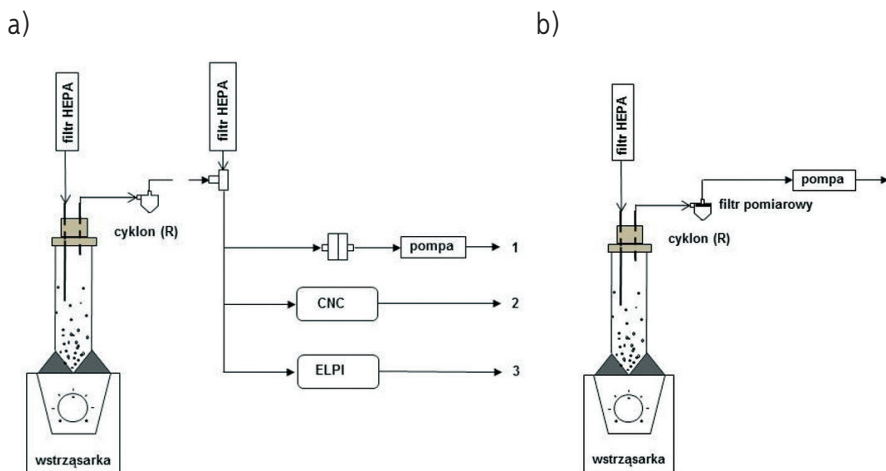


Rys. 6. Schemat stanowiska do badania pylistości nanomateriałów metodą małego bębna obrotowego (ang. *small rotating drum*) dostępnego w NRCWE [10, 16, 19]: 1 – stężenie liczbowe i rozkład wymiarów cząstek z zakresu 5,6 – 560 nm (FMPS), 2 – stężenie frakcji respirabilnej metodą grawimetryczną, 3 – stężenie liczbowe cząstek z użyciem CPC (zakres wymiarów cząstek uzależniony od typu stosowanego CPC), 4 – stężenie liczbowe i rozkład wymiarów cząstek z zakresu 0,52 – 18,43 μm (APS)

W INRS opracowano nową metodę badania pylistości nanomateriałów, nazwaną metodą wstrząsania (ang. *vortex shaker*) lub w skrócie VS, w której do generowania nanomateriałów zastosowano wstrząsarkę. Badania mogą być prowadzone na dwóch typach stanowiska, a mianowicie w wersji umożliwiającej wykonywanie badań:

- ♦ w czasie rzeczywistym (dla frakcji respirabilnej) z zastosowaniem ELPI lub ELPI+ (ang. *electrical low pressure impactor*) i CPC oraz z możliwością pobierania próbek do analizy mikroskopowej
- ♦ metodą grawimetryczną z zastosowaniem filtra pomiarowego.

Ogólne schematy stanowisk do badania pylistości nanomateriałów metodą VS opracowaną w INRS przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Ogólne schematy stanowisk do badania pylistości nanomateriałów metodą wstrząsania dostępne w INRS [19]: a) stanowisko do badań w czasie rzeczywistym, umożliwiające określenie parametrów istotnych ze względu na nanospecyfikę b) stanowisko do badań metodą grawimetryczną z zastosowaniem filtra pomiarowego: 1 – próbka do analizy mikroskopowej, 2 – stężenie liczbowe cząstek z użyciem CPC (zakres wymiarów cząstek uzależniony od typu stosowanego CPC), 3 – stężenie liczbowe i rozkład wymiarów cząstek od 6 nm do 10 μm (ELPI)

3.4. Metodyka i stanowisko do badania pylistości nanomateriałów opracowane w CIOP-PIB

Podstawą metodyki badania pylistości nanomateriałów opracowanej w CIOP-PIB jest metoda wstrząsania (VS) stosowana w INRS. Polega ona na określaniu pylistości nanomateriałów generowanych za pomocą wstrząsarki (metodą VS), przez wyznaczenie parametrów generowanych nanoobjektów:

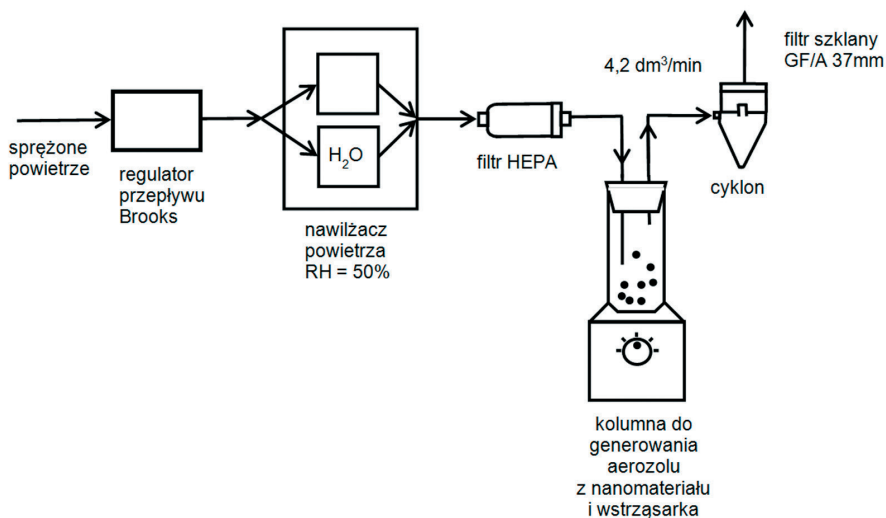
- ♦ metodą grawimetryczną – oznaczanie stężenia frakcji respirabilnej osadzonej na filtrze pomiarowym
- ♦ metodami zliczania – określanie rozkładu wymiarów oraz stężenia liczbowego i stężenia powierzchniowego nanoobjektów z zastosowaniem:

- ♦ licznika kondensacyjnego P-TRAK (stężenie liczbowe cząstek 20 – 1000 nm)
- ♦ miernika AERO-TRAK 9000 (stężenie powierzchniowe cząstek 10 – 1000 nm)
- ♦ systemu ELPI+ (stężenie liczbowe i rozkład wymiarów cząstek 0,006 – 10 μm), z jednoczesnym pobraniem próbki aerozolu na próbnik MPS (ECO-MESURE) (ang. *mini particle sampler*) za pomocą pompki GilAir Plus (Gilian), do dalszej analizy z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM).

Uzyskiwane wyniki stężeń i rozkładu wymiarów cząstek służą do oceny pyliistości nanomateriałów. Ogólny schemat stanowiska pomiarowego do badania pyliistości nanomateriałów metodą VS przedstawiono odpowiednio: na rysunku 8 – w wersji do badania metodą grawimetryczną i na rysunku 9 – w wersji do badania metodami zliczania.

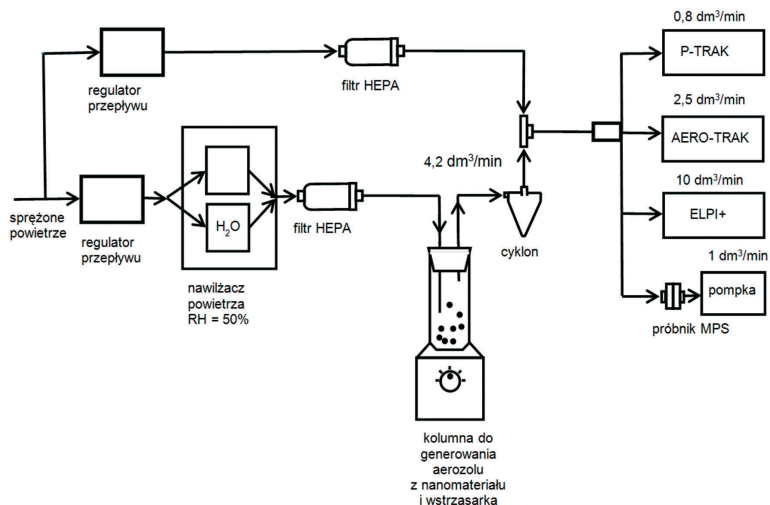
A zatem, generowany z zastosowaniem wstrząsarki aerozol zawierający nanoobjekty zawieszony w powietrzu jest zasysany, w zależności od wersji układu pomiarowego:

- ♦ na filtr pomiarowy do pobierania frakcji respirabilnej oznaczanej metodą grawimetryczną (rys. 8)



Rys. 8. Ogólny schemat stanowiska pomiarowego do badania pyliistości nanomateriałów metodą VS – w wersji do badania metodą grawimetryczną

- do przyrządów P-TRAK, AERO-TRAK lub ELPI+, które umożliwiają określenie parametrów frakcji respirabilnej nanoobjektów w czasie rzeczywistym, oraz na próbnik MPS (rys. 9).



Rys. 9. Ogólny schemat stanowiska pomiarowego do badania pylistości nanomateriałów metodą VS – w wersji do badania metodami zliczania

Próbki aerozolu, w celu określenia stężenia frakcji respirabilnej, są zasysane na filtr pomiarowy typu GF/A Fiberglass (37 mm), poprzez cyklon GK 2.69; strumień objętości wynosi 4,2 dm³/min. Natomiast próbki do określania parametrów w czasie rzeczywistym (po uprzednim przejściu przez cyklon GK 2.69 bez umieszczonego w nim filtru) są zasysane poprzez rozdzielacz przepływu do przyrządów (P-TRAK, AERO-TRAK lub ELPI+) oraz do próbnika MPS. W tym przypadku rolą cyklonu GK 2.69 jest oddzielenie z powietrza frakcji zawierającej cząstki o większych wymiarach, tak aby do przyrządów były zasysane próbki aerozolu zawierające cząstki o wymiarach odpowiadających frakcji respirabilnej. Próbki są zasysane do przyrządów ze strumieniami objętości zalecanymi przez producentów tych przyrządów, a mianowicie P-TRAK – 0,8 dm³/min, AERO-TRAK – 2,5 dm³/min i ELPI+ ze strumieniem 10 dm³/min. Do próbnika MPS aerozol jest zasysany ze strumieniem objętości 1 dm³/min. W trakcie badań jest monitorowana temperatura i wilgotność względna aerozolu przepływającego w układzie pomiarowym.

Nanoobiekty są generowane z próbek poszczególnych nanomateriałów o objętości $0,5 \text{ cm}^3$. Prędkość obrotowa wstrząsarki wynosi 2000 obr/min . Czas badania pylistości nanomateriałów dla każdej z próbek wynosi 60 min . Wyniki badań pylistości nanomateriałów uzyskiwane z zastosowaniem opracowanej w CIOP-PIB metody i stanowiska pomiarowego są podstawą do obliczania:

- ♦ wskaźnika pylistości frakcji respirabilnej badanego nanomateriału, $w_{R,VS}$, wyrażonego w mg/kg i obliczonego ze wzoru:

$$w_{R,VS} = \frac{\Delta m_f}{m} \quad (10)$$

gdzie:

Δm_f – masa pyłu zebranego na filtrze pomiarowym, w mg

m – masa badanej próbki i pyłu, w kg

- ♦ wskaźnika liczbowego, n_m , odniesionego do masy nanomateriału użytego do badań, wyrażonego jako liczba/ kg i obliczonego ze wzoru:

$$n_m = \frac{n}{m} \quad (11)$$

gdzie:

n – liczba uwalniających się nanoobjektów (obliczona ze stężeń liczbowych określonych z użyciem P-TRAK lub ELPI+)

m – masa badanej próbki pyłu, w kg .

Wyniki uzyskane z zastosowaniem miernika AERO-TRAK przedstawiono w formie graficznej jako zmianę stężenia powierzchniowego w zależności od czasu trwania badań pylistości nanomateriału (60 min). W sposób graficzny są przedstawiane również rozkłady wymiarów nanoobjektów określone z użyciem systemu ELPI+.

4. ŚRODKI OCHRONY ZBIOROWEJ PRZED NARAŻENIEM NA NANOObIEKTY



Stosując odpowiednie środki ochrony zbiorowej, chronisz pracowników przed narażeniem na nanoobiekty pochodzące z nanomateriałów.

Eliminowanie lub ograniczanie narażenia na nanoobiekty na stanowiskach pracy powinno być przede wszystkim realizowane z wykorzystywaniem środków ochrony zbiorowej [5-7, 14, 17]. Oczywiście, najkorzystniejszym rozwiązaniem jest hermetyzacja procesów, w których są stosowane nanomateriały. Jeśli nie jest to możliwe, powinny być zapewnione różne typy wentylacji miejscowej w zależności od wymagań stawianych realizowanym procesom produkcyjnym. Wentylacja miejscowa powinna być zawsze wspomagana przez wentylację ogólną. Skuteczność systemów wentylacji jest w znacznym stopniu uzależniona od właściwych warunków jej użytkowania i konserwowania.

4.1. Wentylacja i klimatyzacja

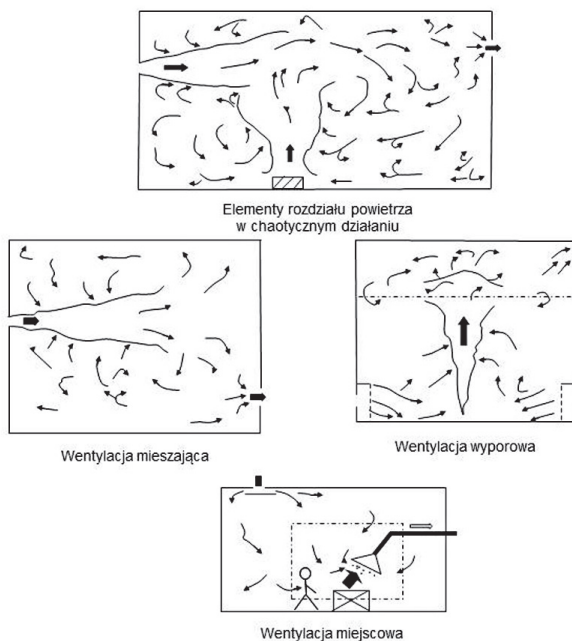
Zadaniem wentylacji i klimatyzacji, w zależności od przeznaczenia pomieszczenia, jest:

- ♦ utrzymywanie odpowiedniej czystości powietrza w poszczególnych pomieszczeniach, stosownie do ich przeznaczenia w odniesieniu do nanomateriałów
- ♦ zapewnienie odpowiedniej wielkości wymiany powietrza, w tym ze względu na ochronę przed nanoobiektami
- ♦ uzyskanie i utrzymywanie właściwej temperatury, wilgotności względnej i prędkości ruchu powietrza

- ♦ zapewnienie właściwego układu ciśnienia powietrza w pomieszczeniach – przepływ powietrza z pomieszczeń o wyższych wymaganiach czystości powietrza w kierunku pomieszczeń o niższych wymaganiach
- ♦ eliminowanie możliwości wybuchu stosowanych materiałów.

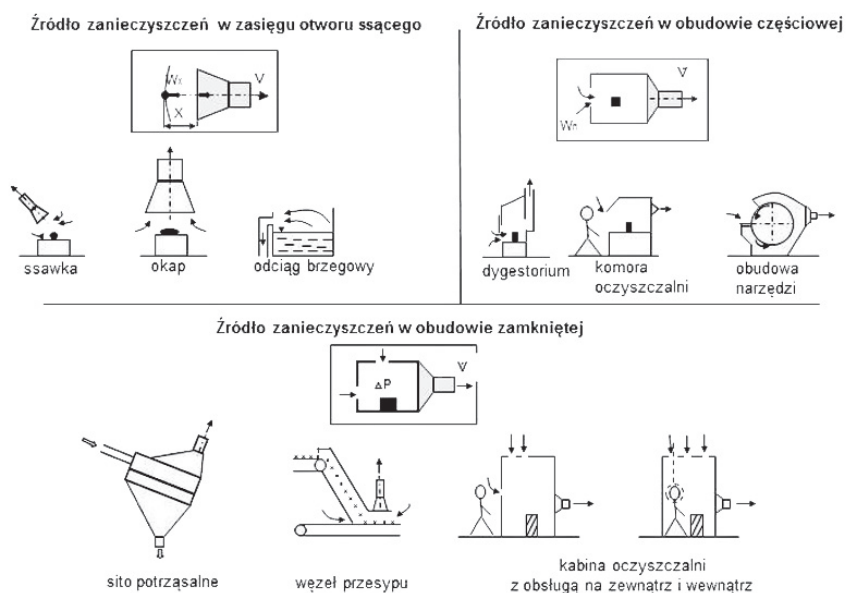
Odpowiednia jakość powietrza w danym pomieszczeniu powinna być zapewniana przez stosowanie wentylacji lub klimatyzacji spełniającej wymagania zawarte w przepisach prawa, normach, wytycznych i zaleceniach w odniesieniu do warunków czerpania powietrza z zewnątrz, jego przygotowywania (oczyszczenia i zapewnienia odpowiedniej temperatury i wilgotności względnej), a następnie rozprzodzenia w pomieszczeniu i/lub odciągania w miejscu emisji zanieczyszczeń, po czym wyrzucania powietrza oczyszczonego do atmosfery.

Rodzaj zastosowanej wentylacji lub klimatyzacji jest ściśle uzależniony od przeznaczenia pomieszczenia produkcyjnego lub laboratoryjnego, tak by zapewnić właściwy rozdział powietrza w pomieszczeniu. Na rysunku 10 przedstawiono elementy przepływowe rozdziału powietrza [13]. Niewłaściwy rozdział powietrza w pomieszczeniach może prowadzić do powstawania obszarów niewentylowanych [8], co może skutkować gromadzeniem się tam nanoobjektów w znacznych stężeniach.



Rys. 10. Elementy przepływowe rozdziału powietrza [13]

W halach przemysłowych, w których na poszczególnych stanowiskach pracy są emitowane znaczne ilości cząstek, w tym nanoobjektów, najkorzystniejszym rozwiązaniem jest szczelne obudowanie rejonu ich emisji. W razie braku możliwości zastosowania całkowitego obudowania procesów technologicznych stosuje się obudowy częściowe lub instalacje wentylacji miejscowej wyposażone w ssawki lub okapy (odciągi miejscowe), połączone z instalacją odpylającą albo urządzeniem filtracyjno-wentylacyjnym. Podział odciągów miejscowych według stopnia obudowania źródła emisji zanieczyszczeń przedstawiono na rysunku 11 [13].



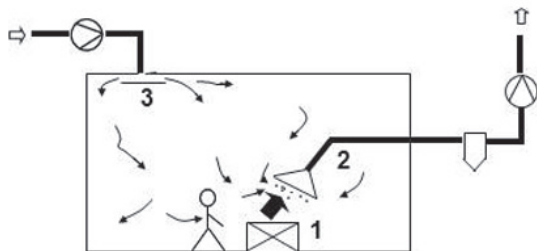
Rys. 11. Podział odciągów miejscowych według stopnia obudowania źródła emisji zanieczyszczeń [13]

Stosowanie odciągów miejscowych powinno być wspomagane działaniem wentylacji ogólnej. W schemacie układu wentylacji przemysłowej (rys. 12) można zatem wyodrębnić trzy elementy uczestniczące w procesie zwalczania emisji cząstek, w tym nanoobjektów, a mianowicie:

- (1) – źródło emisji cząstek w wyniku prowadzenia procesu technologicznego
- (2) – odciąg miejscowy, będący elementem wentylacji miejscowej, którego

zadanie polega na chwytniu emitowanych cząstek w celu usunięcia ich z pomieszczenia

- (3) – urządzenie wentylacji nawiewnej, które ma uzupełnić powietrze usuwane z pomieszczenia w sposób korzystny dla warunków pracy i działania odciągów miejscowych [12].



Rys. 12. Schemat układu wentylacji przemysłowej [12]

Wentylacja miejscowa, często stosowana w laboratoriach badawczych, to wyciągi laboratoryjne (dygestoria), które powinny zapewnić wychwytywanie i usuwanie cząstek, w tym nanoobjektów uwalniających się ze źródła znajdującego się wewnątrz przestrzeni roboczej wyciągu, przy minimalizacji ewentualnych zakłóceń spowodowanych przeciągami, ruchami obsługującego, przechodzeniem personelu [12].

Zalecenia w zakresie bezpieczeństwa i zdolności działania wyciągów laboratoryjnych są określone w normie PN-EN 14175-2:2006 [31], w której przedstawiono wymagania dotyczące:

- ♦ wymiarów wyciągu (całkowitej szerokości, głębokości i wysokości powierzchni roboczej)
- ♦ materiałów do wykonania elementów wyciągów (szczególnie elementów szklanych i okna przesuwne)
- ♦ konstrukcji wyciągu (przestrzeni roboczej, powierzchni roboczej, przegród, zaworów bezpieczeństwa, dostępu w celu konserwacji, podstawy wyciągu)
- ♦ okna przesuwne (robocze otwarcie, ogranicznik, zawieszenie, siły przesuwania, zabezpieczenie przed odpryskami, uchwytu)
- ♦ przepływu powietrza (wartości progowych, miernika przepływu powietrza)

- ♦ instalacji zasilających (wlotów, odprowadzenia cieczy, gniazd wtykowych, oświetlenia)
- ♦ instrukcji obsługi oraz znakowania i etykietowania.

Potwierdzeniem efektywności działania wyciągów laboratoryjnych pod kątem bezpieczeństwa i skuteczności są:

- ♦ badania typu, zgodnie z wymaganiami podanymi w normie PN-EN 14175-3:2006 [32]
- ♦ badania na stanowisku pracy, zgodnie z wymaganiami podanymi w normie PN-EN 14175-4:2006 [33], przy czym są to badania konkretnego wyciągu laboratoryjnego w danych warunkach otoczenia, dlatego ich wyników nie można odnosić do pozostałych wyciągów o tej samej konstrukcji lub tym samym wzorze.

Badania typu są prowadzone w pomieszczeniach i warunkach sprecyzowanych w polskiej normie [32] i obejmują: określenie przepływu powietrza (strumienia objętości powietrza odciąganego, prędkości powietrza w wyznaczonych punktach na wewnętrznej płaszczyźnie pomiaru), hermetyczności i wydajności wymiany powietrza (z zastosowaniem gazu wskaźnikowego w postaci sześćfluorku siarki – SF₆) oraz spadku ciśnienia wyciągu laboratoryjnego, a także badania okna przesuwnego, miernika przepływu powietrza, konstrukcji i materiałów oraz oświetlenia. Wyniki badania typu powinny być przedstawione w sprawozdaniu o zawartości określonej w normie [32].

Badania na stanowisku pracy są prowadzone w miejscu zainstalowania wyciągu laboratoryjnego. Stosuje się je przy rozruchu wyciągu po jego zainstalowaniu, podczas konserwacji oraz do badań zgodności z wymaganiami. W normie [33] podano sposoby postępowania i opracowywania sprawozdania odnośnie do:

- ♦ badania rozruchowego wyciągu laboratoryjnego poddanego badaniu typu
- ♦ badania rutynowego wyciągów laboratoryjnych poddanych badaniu typu
- ♦ badania na zgodność z wymaganiami odnoszącymi się do wyciągów laboratoryjnych niepoddanych badaniu typu.

A zatem, tylko wyciągi laboratoryjne spełniające wymagania zawarte w normach [31-33] i prawidłowo użytkowane mogą zapewnić właściwą ochronę pracowników przed narażeniem na nanoobiekty. Podczas prac wykonywanych z wykorzystaniem

wyciągów laboratoryjnych szczególną uwagę należy zwrócić na działania w obszarze roboczym wyciągu, aby swoją aktywnością nie doprowadzić do uwalniania się nanoobjektów z dygestorium do pomieszczenia, np. nie należy gwałtownie wyciągać rąk z dygestorium. Istotny jest również sposób obchodzenia się ze środkami ochrony indywidualnej stosowanymi podczas prac z nanomateriałami. Maski przeciwpyłowe, rękawice czy fartuchy należy zdejmować powoli i umieszczać je w miejscach przeznaczonych do ich przechowywania. Nie wolno wynosić tych środków poza pomieszczenie z dygestorium, w którym były prowadzone prace z nanomateriałami.

4.2. Filtry powietrza

Zarówno w systemach wentylacji ogólnej, jak i w urządzeniach wentylacji miejscowej elementami decydującymi o jakości powietrza odprowadzanego lub doprowadzanego do pomieszczeń są układy oczyszczające jedno- lub wielostopniowe, określone wymaganiami higienicznymi lub technologicznymi.

Podstawowymi wskaźnikami użytkowymi filtrów powietrza są: skuteczność filtracji i opory przepływu. Parametry te zależą od:

- ♦ właściwości cząstek (rozkładu wymiarów cząstek, ich stężenia, kształtu, właściwości chemicznych)
- ♦ właściwości przepływającego powietrza (temperatury, wilgotności, prędkości)
- ♦ parametrów strukturalnych filtru (konstrukcji filtru, właściwości zastosowanego materiału filtracyjnego).

Skuteczność filtru jest parametrem określającym jego zdolność do oczyszczania powietrza z cząstek zanieczyszczeń o danym rozkładzie wymiarów. Opory przepływu filtru mają natomiast istotny wpływ na dobór urządzeń wprowadzających powietrze w ruch przy przepływie przez przegrodę filtrującą.

W zależności od wymaganego stopnia czystości powietrza doprowadzanego do pomieszczeń lub z nich odprowadzanego przez systemy wentylacyjne są stosowane różne układy filtracyjne projektowane na podstawie danych o parametrach użytkowych filtrów powietrza określonych podczas badań prowadzonych znormalizowanymi metodami, stosowanymi do ich klasyfikacji.

Wymagania dotyczące metod badania i zasad klasyfikacji filtrów powietrza stosowanych w systemach wentylacji są określone w normach europejskich, które zostały wdrożone jako normy polskie. W normie PN-EN 779:2012 [23] opisano metody oraz stanowiska badawcze do pomiaru parametrów filtrów wstępnych (klasy G1-G4), filtrów średnich (klasy M5-M6) oraz filtrów dokładnych (klasy F7-F9), a w normach PN-EN 1822-1:2009 [25], PN-EN 1822-2:2009 [26], PN-EN 1822-3:2009 [27], PN-EN 1822-4:2009 [28] i PN-EN 1822-5:2009 [29] – procedury i stanowiska badawcze do badania filtrów wysokoskutecznych (EPA, HEPA i ULPA).

Filtry wstępne (klasy G1-G4) zwykle są stosowane w systemach wentylacji pomieszczeń o przeciętnych wymaganiach czystości powietrza (np. w hotelach, restauracjach, domach towarowych, salach koncertowych) i w systemach pomieszczeń o wysokich wymaganiach co do czystości powietrza jako filtr wstępny przed filtrami o wyższej skuteczności filtracji.

Filtry średnie (klasy M5-M6) i filtry dokładne (klasy F7-F9) są stosowane jako ostatni stopień filtracji w systemach wentylacji pomieszczeń o wysokich wymaganiach czystości powietrza (np. szpitalach, kabinach lakierniczych, pomieszczeniach czystych klasy ISO 9, ISO 8 [35]) i w systemach pomieszczeń o bardzo wysokich wymaganiach czystości powietrza przed filtrami wysokoskutecznymi.

Wysokoskuteczne filtry powietrza EPA (klasy E10-E12), HEPA (klasy H13-H14) i ULPA (klasy U15-U17) są stosowane jako ostatni stopień filtracji w systemach wentylacji pomieszczeń czystych o klasach czystości wyższych niż ISO 7 [35] (np. w sterylnych salach operacyjnych, przy produkcji leków i surowic, produkcji taśm filmowych i magnetycznych, w pomieszczeniach produkcji mikroelektroniki). W przypadku bardzo wysokich wymagań stawianych czystości powietrza są wykorzystywane wielostopniowe układy filtracyjne (rys. 13).



Rys. 13. Wielostopniowy układ filtracyjny

Podział na klasy czystości pomieszczeń, wg PN-EN ISO 14644-1:2005, przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Klasy czystości pomieszczeń wg PN-EN ISO 14644-1:2005 [35]

Numer klasy ISO (N)	Maksymalne dopuszczalne stężenie (liczba cząstek/m ³ powietrza) dla cząstek pyłu o wielkości równej lub większej od podanych poniżej:					
	0,1 μm	0,2 μm	0,3 μm	0,5 μm	1 μm	5 μm
ISO 1	10	2	–	–	–	–
ISO 2	100	24	10	4	–	–
ISO 3	1 000	237	102	35	8	–
ISO 4	10 000	2 370	1 020	352	83	–
ISO 5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	29
ISO 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
ISO 7	–	–	–	352 000	83 200	2 930
ISO 8	–	–	–	3 520 000	832 000	29 300
ISO 9	–	–	–	35 200 000	8 320 000	293 000

Podział filtrów powietrza na klasy jest oparty na ich skuteczności filtracji, określonej z użyciem aerozoli testowych adekwatnych do typu badań.

Klasyfikację filtrów wstępnych (klasy G1-G4), filtrów średnich (klasy M5-M6) i filtrów dokładnych (klasy F7-F9) przedstawiono w tabeli 6.

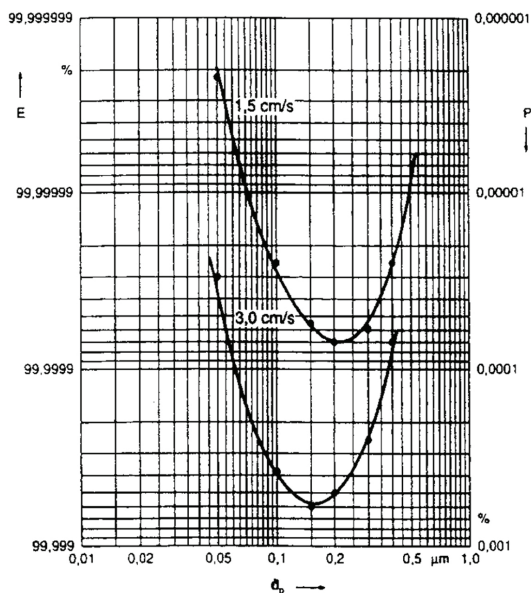
Tabela 6. Klasyfikacja filtrów powietrza zgodnie z normą PN-EN 779:2012 [23]

Grupa	Klasa	Końcowy opór przepływu, Pa	Średnie zatrzymanie (A_m) pyłu syntetycznego, %	Średnia skuteczność (E_m) dla cząstek 0,4 μm, %	Minimalna skuteczność dla cząstek 0,4 μm, %
Wstępne	G1	250	$50 \leq A_m < 65$	–	–
	G2	250	$65 \leq A_m < 80$	–	–
	G3	250	$80 \leq A_m < 90$	–	–
	G4	250	$90 \leq A_m$	–	–
Średnie	M5	450	–	$40 \leq E_m < 60$	–
	M6	450	–	$60 \leq E_m < 80$	–
Dokładne	F7	450	–	$80 \leq E_m < 90$	35
	F8	450	–	$90 \leq E_m < 95$	55
	F9	450	–	$95 \leq E_m$	70

Badania wysokoskutecznych filtrów typu EPA, HEPA i ULPA powinny obejmować następujące pomiary:

- ♦ określenie skuteczności materiału filtracyjnego [27] – przy nominalnej prędkości przepływu – dla zakresu wymiarów cząstek, w którym mieszczą się te najbardziej penetrujące przez badany materiał filtracyjny, a następnie, z krzywej zależności skuteczności filtracji od średnicy cząstek (rys. 14) – przykładowa zależność dla materiału filtracyjnego stosowanego w filtrze typu ULPA [25], określenie wymiarów cząstek najbardziej penetrujących (MPPS), dla których skuteczność materiału filtracyjnego osiąga minimum
- ♦ określenie przecieku filtru (wartości miejscowej skuteczności lub penetracji) [28] dla nominalnego strumienia objętości powietrza, z zastosowaniem aerozolu testowego o średniej średnicy cząstek odpowiadającej wymiarowi cząstek najbardziej penetrujących (MPPS)
- ♦ określenie skuteczności filtru (wartości całkowitej skuteczności) [29], dla nominalnego strumienia objętości, z zastosowaniem aerozolu testowego o średniej średnicy cząstek odpowiadającej wymiarowi cząstek najbardziej penetrujących (MPPS).

Każdy z wymienionych pomiarów może być wykonywany jako pomiar niezależny.



Rys. 14. Przykładowa zależność skuteczności filtracji (E) i penetracji (P) materiału filtracyjnego stosowanego w filtrze powietrza typu ULPA od średnicy cząstek, d_p , dla dwóch różnych prędkości przepływu [25]

Na podstawie wartości miejscowych skuteczności i penetracji [28], a także wartości całkowitych skuteczności i penetracji [28, 29] jest określana klasa filtra, zgodnie z tabelą 7 [25].

Tabela 7. Klasyfikacja filtrów powietrza typu EPA, typu HEPA i typu ULPA, zgodnie z PN-EN 1822-1:2009 [25]

Klasa filtra	Całkowita:		Miejscowa:	
	skuteczność (%)	penetracja (%)	skuteczność (%)	penetracja (%)
E 10	≥ 85	≤ 15	–	–
E 11	≥ 95	≤ 5	–	–
E 12	≥ 99,5	≤ 0,5	–	–
H 13	≥ 99,95	≤ 0,05	≥ 99,75	≤ 0,25
H 14	≥ 99,995	≤ 0,005	≥ 99,975	≤ 0,025
U 15	≥ 99,999 5	≤ 0,000 5	≥ 99,997 5	≤ 0,002 5
U 16	≥ 99,999 95	≤ 0,000 05	≥ 99,999 75	≤ 0,000 25
U 17	≥ 99,999 995	≤ 0,000 005	≥ 99,999 9	≤ 0,000 1

Z analizy krzywych przedstawionych na rysunku 14 wynika, że cząstki o wymiarach większych i mniejszych od MPPS będą zatrzymywane w filtrach powietrza, co zostało również potwierdzone badaniami dla wybranych nanoobjektów [3, 18]. Na przykład filtr klasy H13 o skuteczności całkowitej 99,95% dla cząstek MPPS będzie zatrzymywał cząstki o mniejszych i większych wymiarach ze skutecznością powyżej 99,95%.

Oprócz instalowania w systemach wentylacji filtrów powietrza o wysokiej skuteczności oczyszczania z nanoobjektów należy zapewnić, aby praca tych filtrów była nadzorowana i by wymieniano je w odpowiednich odstępach czasu, co zapobiega reemisji nanoobjektów z filtrów, zarówno do powietrza w pomieszczeniach jak i do środowiska naturalnego. Należy również zapewnić, aby filtry były usuwane z instalacji w taki sposób, by nie było możliwe uwalnianie się z nich cząstek, szczególnie nanoobjektów. Filtry usunięte z instalacji powinny być utylizowane w sposób właściwy dla odpadów zawierających substancje niebezpieczne.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Boundy M., Leith D., Polton T.: *Method to evaluate the dustiness of pharmaceutical powders*. Ann. Occup. Hyg. 2006, 50, No. 5.
2. Gohler D. i in.: *Adjustable dosing and independent disposing of very small quantities of fine powders at defined conditions*. Poster T10. [W:] Proceedings of World Congress on Particle Technology. Nuremberg, 26-29.04.2010.
3. Heim M. i in.: *Filtration efficiency of aerosol particles below 20 nanometers*. Aerosol Science and Technology 2005, 39, s. 782-789.
4. Hjemsted K., Schneider T.: *Documentation of a dustiness drum test*. Ann. Occup. Hyg. 1996, Vol. 40, No. 6, s. 617-643.
5. HSE. Health effects of particles produced for nanotechnologies. 2004. www.hse.gov.uk/horizons/nanotech/healtheffects.pdf.
6. IRSST. *Best Practices Guide to Synthetic Nanoparticle Risk Management*. Report R-599. 2009.
7. IRSST. *Nanoparticles: Actual knowledge about occupational health and safety risks and prevention measures*. R-470. 2006. www.irsst.qc.ca/files/documents/PubIRSST/R-470.pdf.
8. Jankowska E., Jankowski T., Kondej D.: *Badanie obszarów wentylowanych i niewentylowanych w pomieszczeniach pracy*. Bezpieczeństwo Pracy 2003, nr 1, s. 17-19.
9. Jankowska E., Sobiech P.: *Metody badania pylistości nanomateriałów*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2013, nr 1(75), s. 7-20.

10. Jensen K.A., Koponen I.K., Clausen P.A., Schneider T.: *Dustiness behaviour of loose and compacted bentonite and organoclay powders: What is the difference in exposure risk*. J. Nanopart. Res. 2009, 11, s. 133-146, DOI 10.1007/s11051-008-9420-1.
11. Joint Research Center (JRC). JRC Reference Report Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes. EUR 24403 EN, 2010. http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc_reference_report_201007_nanomaterials.pdf.
12. Mierzwiński S.: *Aerodynamika wentylacji ogólnej*. Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2007.
13. Mierzwiński S. i in.: *Kształtowanie przepływów powietrza wentylacji ogólnej i miejscowej dla ograniczenia narażenia pracowników na pyły w pomieszczeniach przemysłowych*. Zadanie badawcze nr II-5.04 zrealizowane w ramach wieloletniego programu pn.: Dostosowywanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej. Gliwice, Politechnika Śląska 2004 [Praca niepublikowana].
14. Nanosafe2. *Safe production and use of nanomaterials*. Dissemination report DR-325/326-200801-1, 2008.
15. Ogura I., Sakurai H., Gamo M.: *Dustiness testing of engineered nanomaterials*. J. Phys.: Conf. Ser. , 2009, 170(1): 012003.
16. Schneider T., Jensen K.A.: *Combined Single-Drop and Rotating Drum Dustiness Test of Fine to Nanosize Powders Using a Small Drum*. Ann. Occup. Hyg. 2008, Vol. 52, No. 1, s. 23-34.
17. VDI. *Industrial application of nanomaterials – chances and risks*. Results of the EU funded project NANOSAFE. 2004.
18. Wang J., Chen D., Pui D.: *Modeling of filtration efficiency of nanoparticles in standard filter media*. Journal of Nanoparticle Research 2007, 9, s. 109-115.

19. Witschger O. i in.: *DUSTINANO: A PEROSH Initiative Towards a Harmonized Approach for Evaluating the Dustiness of Nanopowders*. [W:] Fifth International Symposium on Nanotechnology – Occupational and Environmental Health. Boston, MA, 2011.
20. Zalecenia Komisji z dnia 18 października 2011 r. dotyczące definicji nanomateriału (Tekst mający znaczenie dla EOG), 2011/696/UE. DzUrz UE L 275/38, z 20.10.2011.
21. <http://www.cen.eu/cen/Sectors/Sectors/Nanotechnologies/Pages/GrantAgreement.aspx> (stan na 09.10.2013).
22. PN-EN 481:1998 *Atmosfera miejsca pracy. Określenie składu ziarnowego dla pomiaru cząstek zawieszonych w powietrzu*.
23. PN-EN 779:2012 *Przeciwpyłowe filtry powietrza do wentylacji ogólnej. Określanie parametrów filtracyjnych*.
24. PN-EN 1232:2002 *Powietrze na stanowiskach pracy – Pompki do pobierania próbek czynników chemicznych metodą dozymetrii indywidualnej – Wymagania i metody badań*.
25. PN-EN 1822-1:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 1: Klasyfikacja, badanie parametrów, znakowanie*.
26. PN-EN 1822-2:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 2: Wytwarzanie aerozolu, przyrządy pomiarowe, statystyka zliczania cząstek*.
27. PN-EN 1822-3:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 3: Badanie płaskiego materiału filtracyjnego*.
28. PN-EN 1822-4:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 4: Określanie przecieku filtru (metoda przeszukiwania)*.

29. PN-EN 1822-5:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 5: Określanie skuteczności filtra.*
30. PN-EN 13205:2004 *Powietrze na stanowiskach pracy – Ocena funkcjonowania przyrządów do pomiaru stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu.*
31. PN-EN 14175-2:2006 *Wyciągi laboratoryjne. Część 2: Wymagania bezpieczeństwa i zdolność działania.*
32. PN-EN 14175-3:2006 *Wyciągi laboratoryjne. Część 3: Metody badania typu.*
33. PN-EN 14175-4:2006 *Wyciągi laboratoryjne. Część 4: Metody badania na stanowisku pracy.*
34. PN-EN 15051:2006 *Powietrze na stanowiskach pracy – Pomiar pyłowości zebranych materiałów – Wymagania i metody odniesienia.*
35. PN-EN ISO 14644-1:2005 *Pomieszczenia czyste i związane z nimi środowiska kontrolowane. Część 1: Klasyfikacja czystości powietrza.*
36. ISO/TS 12025:2012 *Nanomaterials – Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols.*
37. ISO 15767:2009 *Workplace atmospheres – Controlling and characterizing uncertainty in weighing collected aerosols.*