

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny

Rozprawa doktorska

***OZNACZANIE LOTNYCH ZWIĄZKÓW
ORGANICZNYCH EMITOWANYCH
W PROCESIE SPALANIA PALIW STAŁYCH***

Teresa Kordas

Promotor: prof. dr hab. inż. Zygfryd Witkiewicz

Zabrze - Gdańsk 2009

Składam gorące podziękowania Promotorowi mojej pracy, Prof. dr hab. inż. Zygrydowi Witkiewiczowi, który poświęcił mi niezwykle dużo czasu, służąc radą i pomocą w trakcie jej wykonywania oraz w zakresie redakcji rozprawy doktorskiej.

Dziękuję również Dyrekcji Instytutu oraz moim Współpracownikom, Koleżankom i Kolegom, za dużą pomoc i wsparcie, w wykonywaniu badań eksperymentalnych i w przygotowaniu rozprawy doktorskiej.

*Badania wchodzące w zakres pracy zostały sfinansowane ze środków statutowych
Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu.*

SPIS TREŚCI

Spis tabel	6
Spis rysunków	9
1. WSTĘP	11
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	15
2.1. <i>Charakterystyka lotnych związków organicznych i ich rola w zanieczyszczeniu środowiska</i>	15
2.2. <i>Źródła powstawania lotnych związków organicznych</i>	36
2.3. <i>Metody oznaczania lotnych związków organicznych</i>	38
2.3.1. <i>Pobierania próbek do badań</i>	38
2.3.2. <i>Przygotowanie próbek do badań</i>	39
2.3.3. <i>Metody instrumentalne oznaczania lotnych związków organicznych</i>	42
2.3.4. <i>Metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej oznaczania lotnych związków organicznych</i>	43
3. CEL I ZAKRES PRACY	47
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	48
4.1. <i>Wybór paliw do badań</i>	48
4.2. <i>Opis stanowiska badawczego</i>	51
4.3. <i>Układ do ciągłego pobierania próbek gazowych na stanowisku badawczym</i>	52
4.4. <i>Opracowanie metody pobierania próbek gazowych</i>	53
4.5. <i>Warunki analizy chromatograficznej</i>	55
4.5.1. <i>Metoda GC</i>	55
4.5.2. <i>Metoda GC-MS</i>	57
4.6. <i>Dobór materiałów odniesienia – mieszanin wzorcowych</i>	58
4.7. <i>Analiza jakościowa lotnych związków organicznych</i>	59
4.7.1. <i>Metoda GC - pomiar czasów retencji</i>	59

4.7.2. Metoda GC-MS –identyfikacja widm masowych	63
4.8. Analiza ilościowa lotnych związków organicznych	67
4.8.1. Wyznaczanie współczynników kalibracyjnych	67
4.8.2. Oznaczanie ilościowe lotnych związków organicznych	70
4.8.3. Porównanie technik chromatografii gazowej oznaczania ilościowego lotnych związków organicznych	73
4.9. Walidacja procedury analitycznej	76
4.9.1. Specyficzność/selektywność	76
4.9.2. Precyzja	76
4.9.3. Dokładność i poprawność	87
4.9.4. Zakres metody	91
4.9.5. Liniowość	92
4.9.6. Granica wykrywalności	96
4.9.7. Granica oznaczalności	96
4.9.8. Niepewność pomiaru	98
4.10. Ocena statystyczna – Karta kontrolna Shewharta	106
4.11. Prezentacja i omówienie wyników	117
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	135
6. LITERATURA	140
STRESZCZENIE	153
SUMMARY	156

Spis tabel

- Tabela 1. Emisja głównych zanieczyszczeń powietrza w Polsce
- Tabela 2. Lotne związki organiczne nie zawierające metanu wg Konwencji Genewskiej
- Tabela 3. Substancje, które przyczyniają się do tworzenia ozonu przyziemnego
- Tabela 4. Najwyższe dopuszczalne stężenia czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy
- Tabela 5. Klasyfikacja i oznakowanie niebezpiecznych substancji chemicznych zaliczanych do grupy zagrożeń R40
- Tabela 6. Normy i procedury dotyczące analizy substancji chemicznych oznaczonych symbolem zagrożenia R40
- Tabela 7. Klasyfikacja i oznakowanie niebezpiecznych substancji chemicznych zaliczanych do grupy zagrożeń R45, R46, R60 i R61
- Tabela 8. Wyjaśnienie symboli znaków ostrzegawczych substancji przedstawionych w tabelach 5 i 7
- Tabela 9. Wyjaśnienie symboli zagrożenia przedstawionych w tabelach 5 i 7
- Tabela 10. Normy i procedury dotyczące analizy substancji chemicznych oznaczonych symbolami zagrożenia R45, R46, R60 i R61
- Tabela 11. Zestawienie norm i procedur, których numery podano w tabelach 6 i 10
- Tabela 12. Źródła emisji NMLZO i ich udział w ogólnej emisji zanieczyszczeń środowiska w 2005 r.
- Tabela 13. Lotne związki organiczne powstające w procesie spalania paliw stałych
- Tabela 14. Wymagania normowe, które powinien spełniać analizator płomieniowo-jonizacyjny
- Tabela 15. Zestawienie symboli stosowanych w tabeli 16
- Tabela 16. Właściwości fizykochemiczne paliw stałych
- Tabela 17. Skład materiałów odniesienia – mieszanin wzorcowych związków od C₂ do C₄
- Tabela 18. Skład materiałów odniesienia – mieszanin wzorcowych związków od C₅
- Tabela 19. Średnie czasy retencji wyznaczonych lotnych związków organicznych
- Tabela 20. Skład materiału odniesienia do identyfikacji składników mieszanin metodą GC-MS
- Tabela 21. Współczynniki kalibracji materiałów odniesienia związków od C₂ do C₄
- Tabela 22. Współczynniki kalibracji materiałów odniesienia związków od C₅

- Tabela 23. Porównanie wyników oznaczania stężenia lotnych związków organicznych emitowanych podczas spalania węgla kamiennego
- Tabela 24. Precyzja oznaczania etylenu
- Tabela 25. Precyzja oznaczania benzenu
- Tabela 26. Precyzja oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiału odniesienia I
- Tabela 27. Precyzja oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiału odniesienia II
- Tabela 28. Precyzja oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiału odniesienia III
- Tabela 29. Precyzja oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiału odniesienia IV
- Tabela 30. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia V
- Tabela 31. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia VI
- Tabela 32. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia VII
- Tabela 33. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia VIII
- Tabela 34. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia IX
- Tabela 35. Poprawność oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiałów odniesienia I i II
- Tabela 36. Poprawność oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiałów odniesienia III i IV
- Tabela 37. Poprawność oznaczania związków od C₅ dla materiałów odniesienia V i VI
- Tabela 38. Poprawność oznaczania związków od C₅ dla materiałów odniesienia VII i VIII
- Tabela 39. Poprawność oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia IX
- Tabela 40. Wyniki oznaczania powierzchni piku etylenu w próbkach materiałów odniesienia
- Tabela 41. Wyniki oznaczania powierzchni piku benzenu w próbkach materiałów odniesienia
- Tabela 42. Odchylenie standardowe średniej, granica wykrywalności i oznaczalności
- Tabela 43. Niepewność standardowa u_A materiałów odniesienia od C₂ do C₄
- Tabela 44. Niepewność standardowa u_A materiałów odniesienia od C₅
- Tabela 45. Stężenie lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania węgla kamiennego i brunatnego z podaniem niepewności rozszerzonej
- Tabela 46. Stężenie lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania biomasy stałej z podaniem niepewności rozszerzonej
- Tabela 47. Stężenie lotnych związków organicznych od C₅ powstałych podczas spalania węgla kamiennego i brunatnego z podaniem niepewności rozszerzonej

- Tabela 48. Stężenie lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania biomasy stałej z podaniem niepewności rozszerzonej
- Tabela 49. Ocena statystyczna wyników oznaczania etylenu dla wartości normatywnej 5,00 mg/m³
- Tabela 50. Ocena statystyczna wyników oznaczania etylenu dla wartości normatywnej 50,00 mg/m³
- Tabela 51. Ocena statystyczna wyników oznaczania etylenu dla wartości normatywnej 100,00 mg/m³
- Tabela 52. Ocena statystyczna wyników oznaczania etylenu dla wartości normatywnej 200,00 mg/m³
- Tabela 53. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 1,00 µg/m³
- Tabela 54. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 10,00 µg/m³
- Tabela 55. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 50,00 µg/m³
- Tabela 56. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 150,00 µg/m³
- Tabela 57. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 300,00 µg/m³
- Tabela 58. Sprawność cieplna kotła oraz oznaczona zawartość tlenu w spalinach na stanowisku badawczym podczas spalania paliw stałych
- Tabela 59. Stężenie lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania paliw stałych
- Tabela 60. Stężenie lotnych związków organicznych od C₅ powstałych podczas spalania paliw stałych

Spis rysunków

- Rysunek 1. Wielkość emisji NMLZO w 2005 r. w Europie
- Rysunek 2. Redukcja emisji NMLZO w latach 1990-2005 w Unii Europejskiej
- Rysunek 3. Schemat modelowego stanowiska badawczego
- Rysunek 4. Układ do pobierania próbek gazowych na stanowisku badawczym
- Rysunek 5. Worek tedlarowy
- Rysunek 6. Rurka sorpcyjna
- Rysunek 7. Adsorpcja próbki gazowej (spalin) z worka tedlarowego w rurce sorpcyjnej
- Rysunek 8. Chromatogram materiału odniesienia od C₂ do C₄
- Rysunek 9. Chromatogram materiału odniesienia od C₅
- Rysunek 10. Chromatogram materiału odniesienia lotnych związków organicznych od C₅ – metoda GC-MS
- Rysunek 11. Chromatogram lotnych związków organicznych emitowanych w procesie spalania węgla kamiennego – metoda GC-MS.
- Rysunek 12. Chromatogram lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania węgla kamiennego
- Rysunek 13. Chromatogram lotnych związków organicznych od C₅ powstałych podczas spalania węgla kamiennego
- Rysunek 14. Schemat procedury oznaczania lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych
- Rysunek 15. Krzywa kalibracji etylenu
- Rysunek 16. Krzywa kalibracji benzenu
- Rysunek 17. Karta kontrolna Shewharta oznaczania etylenu o stężeniu 5,00 mg/m³
- Rysunek 18. Karta kontrolna Shewharta oznaczania etylenu o stężeniu 50,00 mg/m³
- Rysunek 19. Karta kontrolna Shewharta oznaczania etylenu o stężeniu 100,00 mg/m³
- Rysunek 20. Karta kontrolna Shewharta oznaczania etylenu o stężeniu 200,00 mg/m³
- Rysunek 21. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu 1,00 mg/m³
- Rysunek 22. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu 10,00 mg/m³
- Rysunek 23. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu 50,00 mg/m³
- Rysunek 24. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu 150,00 mg/m³
- Rysunek 25. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu 300,00 mg/m³

- Rysunek 26. Stężenie lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych
- Rysunek 27. Udział procentowy lotnych związków organicznych w spalinach
- Rysunek 28. Profile stężeń LZO od C₂ do C₄ w spalinach węgla kamiennego i brunatnego
- Rysunek 29. Profile stężeń LZO od C₂ do C₄ w spalinach biomasy stałej
- Rysunek 30. Udział procentowy związków w sumie związków od C₂ do C₄
- Rysunek 31. Profile stężeń LZO od C₅ w spalinach węgla kamiennego i brunatnego
- Rysunek 32. Profile stężeń LZO od C₅ w spalinach biomasy stałej
- Rysunek 33. Udział procentowy związków w sumie związków od C₅
- Rysunek 34. Stężenie lotnych związków organicznych w funkcji zawartości węgla i wodoru w paliwie
- Rysunek 35. Stężenie lotnych związków organicznych w funkcji zawartości części lotnych w biomasy stałej

1. WSTĘP

Wobec postępującego rozwoju przemysłu i urbanizacji od kilkudziesięciu lat wzrasta zainteresowanie zmianami zachodzącymi w atmosferze. Zmiany te są wynikiem obecności w powietrzu niepożądanych substancji wywołujących szkodliwe następstwa. Te niepożądane substancje mogą mieć znaczny wpływ na środowisko i mogą niszczyć ludzkie zdrowie, florę i faunę.

Zanieczyszczenie powietrza nie jest nowym zjawiskiem, lecz rodzaje i ilość zanieczyszczeń powietrza zwiększyły się znacznie od czasów rewolucji przemysłowej. Dlatego ochrona atmosfery przed zanieczyszczeniami nabrała znaczenia dopiero w XX wieku. Z ochroną czystości powietrza wiąże się ograniczenie emisji zanieczyszczeń wprowadzanych bezpośrednio do atmosfery, a należą do nich [1]:

- ditlenek węgla (CO₂)
- tlenek węgla (CO)
- tlenki azotu (NO_x)
- ditlenek siarki (SO₂)
- całkowity pył zawieszony
- lotne związki organiczne (LZO; z ang. VOCs – Volatile Organic Compounds)
- trwałe związki organiczne (TZO; z ang. POPs – Persistent Organic Pollutants), do których należą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA; z ang. PAHs – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), polichlorowane dioksyny i furany (z ang. PCDDs - Polychlorinated Dibenzodioxines i PCDFs – Polichlorinated Dibenzofuranes) oraz polichlorowane bifenyle (z ang. PCBs – Polichlorinated Biphenyls)
- metale ciężkie

Zanieczyszczenie powietrza to problem zarówno lokalny, jak i transgraniczny. Zanieczyszczenia uwalniane w jednym kraju mogą przenieść się w atmosferze i spowodować szkody w zdrowiu ludzkim i w środowisku zupełnie gdzie indziej.

Największa emisja zanieczyszczeń ma miejsce w zaludnionych rejonach, zwłaszcza w dużych miastach. Okazuje się, że ponad 70% Europejczyków

mieszka w rejonach zurbanizowanych, dlatego ochrona jakości powietrza staje się sprawą zasadniczą [1,2].

Zanieczyszczenie powietrza jest wynikiem, przede wszystkim, działalności ludzkiej do której zalicza się: spalanie paliw kopalnych w elektrowniach, transport, przemysł i gospodarstwa domowe, procesy przemysłowe, użycie rozpuszczalników zwłaszcza w przemyśle chemicznym i mineralnym, rolnictwo oraz przetwarzanie odpadów.

Zanieczyszczenia powietrza mogą pochodzić ze źródeł naturalnych i antropogenicznych

Źródła emisji można podzielić na trzy grupy:

- źródła stacjonarne, które emitują zanieczyszczenia z dokładnie określonych emitorów, takich jak kominy.
- źródła obszarowe, czyli takie, z których emisje zanieczyszczeń nie pochodzą z pojedynczych źródeł, lecz z dużej powierzchni.
- źródła ruchome, związane z wszelkiego rodzaju transportem.

Typowym największym stacjonarnym źródłem emisji zanieczyszczeń do powietrza jest proces spalania paliw stałych, w którym oprócz gazowych i stałych zanieczyszczeń (pyłu, SO₂, CO, CO₂ i metali ciężkich) do powietrza emitowane są lotne związki organiczne [3-6].

Lotne związki organiczne wymieniane są jako drugi, po NO_x, co do szkodliwości, czynnik zanieczyszczający powietrze [1]. W wyniku reakcji fotochemicznych w obecności NO_x i promieniowania słonecznego wykazują one zdolność do tworzenia ozonu troposferycznego.

W związku z ogólnościowym dążeniem do ograniczenia emisji substancji zanieczyszczających powietrze, realizowane są postanowienia wymienione w Konwencji Genewskiej [7,8] i Konwencji Wiedeńskiej [9] oraz Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w Sprawie Zmian Klimatu [10].

W krajach Unii Europejskiej poziom emisji wielu substancji zanieczyszczających powietrze spadł znacząco od 1990 r. Polska jako kraj członkowski aktywnie uczestniczy w pracach związanych z problemami ochrony powietrza [2], a co za tym idzie ograniczeniu emisji pyłów i gazów do atmosfery. Polska zobowiązała się do znaczącej redukcji emisji SO₂, NO_x, NH₃ i lotnych związków organicznych

do roku 2010 [11,12] (tabela 1). Zakłada się też całkowitą likwidację emisji substancji niszczących warstwę ozonową przez wycofanie ich z obrotu i stosowania w Polsce do roku 2016.

Tabela 1. Emisja głównych zanieczyszczeń powietrza w Polsce [11]

Wyszczególnienie	1990 r.	2000 r.	2005 r.
	w gigagramach		
Ditlenek siarki	3210	1511	1222
Tlenki azotu ^a	1280	838	811
Ditlenek węgla	396861	333253	326511
Tlenek węgla	brak danych	3463	3333
Niemetanowe lotne związki organiczne	1121	904	885
- źródła antropogeniczne	831	599	585
- przyroda	290	306	301
Amoniak	550	322	327
Pyły	1950	464	457

a - wyrażone w NO₂

Z punktu widzenia ochrony atmosfery, konieczne są oszczędności energii w przemyśle, transporcie i sektorze mieszkaniowym.

W realizacji polityki ekologicznej państwa tworzone są rejestry potencjalnie niebezpiecznych uwolnień i transferu zanieczyszczeń z różnych źródeł (Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń - PRTR) [13]. Jest to źródło informacji o skali i rodzaju zanieczyszczeń, np. benzenu, metali, gazów cieplarnianych czy lotnych związków organicznych, które są wykorzystywane, wytwarzane, przemieszczane lub uwalniane do powietrza, wody i ziemi przez podmioty gospodarcze, w większości stacjonarne źródła zanieczyszczeń.

Innym problemem związanym z ochroną zdrowia i środowiska jest gospodarka substancjami chemicznymi potrzebnymi człowiekowi, mającymi działanie zagrażające zdrowiu, a nawet życiu [14,15].

Oczywiste jest, że jakość powietrza w znacznym stopniu wpływa na ludzkie zdrowie [9]. Dlatego ustalono wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń

chemicznych i pyłowych czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [16] oraz standard jakości powietrza. Wartości, o których mowa ustalono jako:

- najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) – wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, określonego w Kodeksie pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń,
- najwyższe dopuszczalne stężenia chwilowe (NDSCh) – wartość średnia stężenia, które nie powinno spowodować ujemnych zmian zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina,
- najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe (NDSP) – wartość średnia, która ze względu na zagrożenie zdrowia lub życia pracownika nie może być w środowisku pracy przekroczona w żadnym momencie.

Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) zdefiniowała wytyczne odnośnie różnych rodzajów zanieczyszczeń. Głównie dotyczą one emisji ditlenku siarki, ditlenku azotu, tlenku węgla oraz ozonu. Różne państwa wykorzystywały je do opracowywania własnych krajowych wytycznych lub norm. Unia Europejska posiada kilka dyrektyw dotyczących jakości powietrza, pomimo że państwa członkowskie nadal posiadają własne kryteria jakości.

Konieczność dostosowania polskich uregulowań w zakresie oceny jakości powietrza do wymagań Unii Europejskiej jest podstawą realizacji niniejszej pracy, której celem jest opracowanie założeń procedury oznaczania niemetanowych lotnych związków organicznych (NMLZO) emitowanych podczas spalania paliw stałych, w dalszej części pracy zwanych lotnymi związkami organicznymi (LZO).

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. *Charakterystyka lotnych związków organicznych i ich rola w zanieczyszczeniu środowiska*

Dotychczas nie została opracowana jednoznaczna definicja LZO. Różne źródła w różny sposób definiują związki zaliczane do grupy lotnych związków organicznych. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) w 1980 roku zdefiniowała LZO jako związki organiczne o prężności par wyższej od 0,01 kPa w temp. 25°C, natomiast w 1984 roku [17] stwierdziła, że LZO to związki o prężności par równej lub wyższej (dla większości tych związków) od 0,13 kPa w 25°C. Australijski Narodowy Spis Zanieczyszczeń (Australian National Pollutant Inventory) definiuje lotne związki organiczne jako związki o prężności par większej od 2 mm Hg (0,27 kPa) w temp. 25°C. W Dyrektywie 13 UE z 1999 r. [18] dotyczącej redukcji lotnych związków organicznych przyjęto, że lotne związki organiczne to związki o prężności par równej lub wyższej od 0,13 kPa w temperaturze 20°C. Natomiast w Dyrektywie 42 UE z 2004 r. [19] dotyczącej ograniczenia emisji lotnych związków organicznych i zmieniającej Dyrektywę 13 przyjmuje się, że lotny związek organiczny oznacza jakikolwiek związek organiczny o temperaturze wrzenia mniejszej lub równej 250 °C, mierzonej pod standardowym ciśnieniem 101,3 kPa.

Również dokument UNECE (komisji ONZ) w sprawie ograniczenia emisji LZO i ich transgranicznego przepływu [20] definiuje je jako związki organiczne, które wykazują zdolność fotochemicznego wytwarzania utleniaczy w reakcji z tlenkami azotu w obecności promieniowania słonecznego [9,21]. Zaliczane są tu oprócz węglowodorów ich nitro- i chlorowcopochodne, związki tlenowe takie jak: aldehydy, ketony, alkohole, estry, etery, kwasy organiczne, a także niektóre związki zawierające azot i siarkę. LZO często określa się mianem metanowych lotnych związków organicznych (MLZO, ang. MVOCs) oraz niemetanowych lotnych związków organicznych (NMLZO, ang. NMVOCs), czyli wszystkich lotnych związków organicznych poza metanem.

W Konwencji Genewskiej [7] wymienia się związki zaliczane do grupy niemetanowych lotnych związków organicznych wpływających niekorzystnie na środowisko. Związki te przedstawiono w tabeli 2. W Konwencji Genewskiej pierwszy raz poruszono problem transgranicznego przemieszczania się zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości. Podstawowym celem tej Konwencji jest współpraca pomiędzy krajami UE w dziedzinie monitoringu zanieczyszczeń powietrza oraz oceny ich transportu [22,23].

W kolejnych latach przygotowane zostały inne akty międzynarodowe związane z Konwencją Genewską [24]:

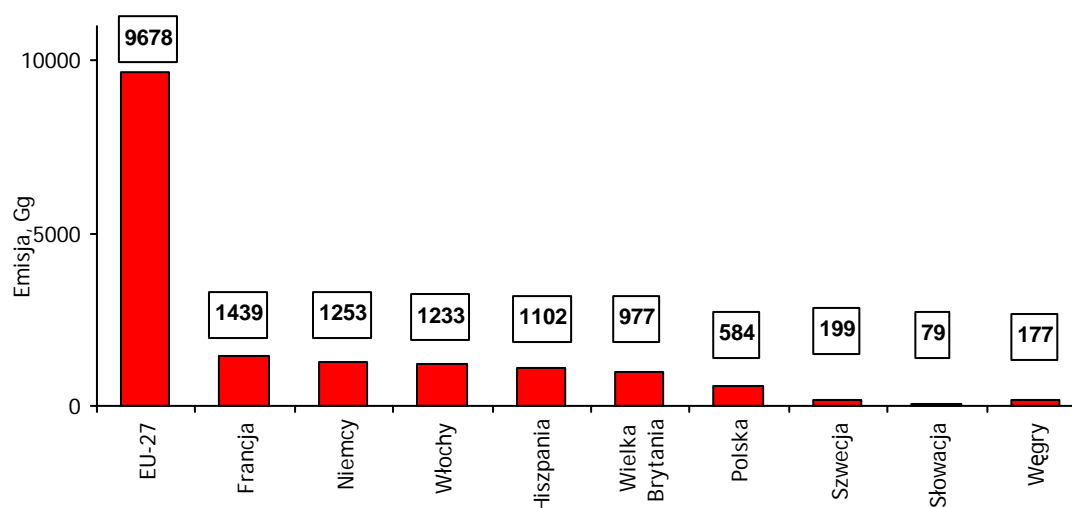
- Protokół Helsiński z 1985 r. w sprawie obniżenia emisji ditlenku siarki, tzw. I Protokół Siarkowy,
- Protokół Genewski z 1984 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości, dotyczący długofalowego finansowania wspólnego programu monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości w Europie (EMEP),
- Protokół Sofijski z 1988 r. w sprawie obniżenia emisji tlenków azotu, tzw. I Protokół Azotowy,
- Protokół z Arhus z 1988 r. w sprawie ograniczenia emisji Trwałych Związków Organicznych,
- Protokół z Oslo z 1994 r. w sprawie obniżenia emisji ditlenku siarki, tzw. II Protokół Siarkowy,
- Protokół Genewski z 1991 r. w sprawie obniżenia emisji lotnych związków organicznych,
- Protokół z Aarhus z 1998 r. w sprawie obniżenia emisji tlenków azotu i innych substancji zanieczyszczających,
- Protokół z Kioto z 1998 r. w sprawie zmian klimatu
- Protokół z Göteborga z 1999 r. w sprawie przeciwdziałania zakwaszeniu, eutrofizacji i powstawaniu ozonu w warstwie przyziemnej,
- dyrektywa Rady Europy 1999/13/EC dotycząca ograniczenia emisji lotnych związków organicznych.

Protokoły oraz dyrektywy nakładają obowiązek na kraje europejskie ograniczenia emisji poszczególnych zanieczyszczeń. Do najważniejszych dotyczących LZO zaliczyć należy Protokół Genewski oraz protokół Göteborgski. Pierwszy ratyfikowała również Polska [26,27]. Wdrożenie Protokołu Göteborgskiego spowoduje obniżenie emisji niemetanowych lotnych związków organicznych w Europie o 40%, w stosunku do roku 1990. Polska zobowiązała się ograniczyć emisję o 4% w latach od 1990 r. do 2010 r., co jest jednym z celów polityki ekologicznej państwa [2,28,29].

Tabela 2. Lotne związki organiczne nie zawierające metanu wg Konwencji Genewskiej [7]

etan	hepteny	akrylonitryl
propan	okteny	estry kwasu mrówkowego
butan	butadien	estry kwasu octowego
i-butan	pentadieny	chlorek metylu
pentan i jego izomery	acetylen	chlorek metylenu
heksan i jego izomery	benzen	chloroform
heptan i jego izomery	toluen	tetrachlorek węgla
oktan i jego izomery	ksyleny	1,2-dichloroetan
nonan i jego izomery	etylobenzen	1,1,1-trichloroetan
dekan i jego izomery	etylotolueny	1,1-dichloroetylen
undekan i jego izomery	trimetylobenzeny	trichloroetylen
dodekan i jego izomery	propylobenzeny	tetrachloroetylen
cyklopentan i jego izomery	aldehydy C ₁ – C ₅	chlorek winylu
cykloheksan i jego izomery	aldehyd benzoesowy	chlorek allilu
buten	alkohole C ₁ - C ₄	chlorek benzylu
propen	etery	inne organiczne związki chloru, których prężność par w 20°C przekracza 0,013 kPa
buteny	aceton	organiczne związki siarki, których prężność par w temp. 20°C przekracza 0,013 kPa
penteny	metyloetyloketon	organiczne związki azotu, których prężność par w temp. 20°C przekracza 0,013 kPa
hekseny	metyloizobutyloketon	inne związki organiczne i ich mieszaniny, których prężności par w temp. 293 K przekraczają 0,013 kPa

Wielkość emisji NMLZO w krajach Unii Europejskiej jest zróżnicowana [11, 30-34]. Emisję tych związków w Europie w 2005 r. przedstawiono na rysunku 1.



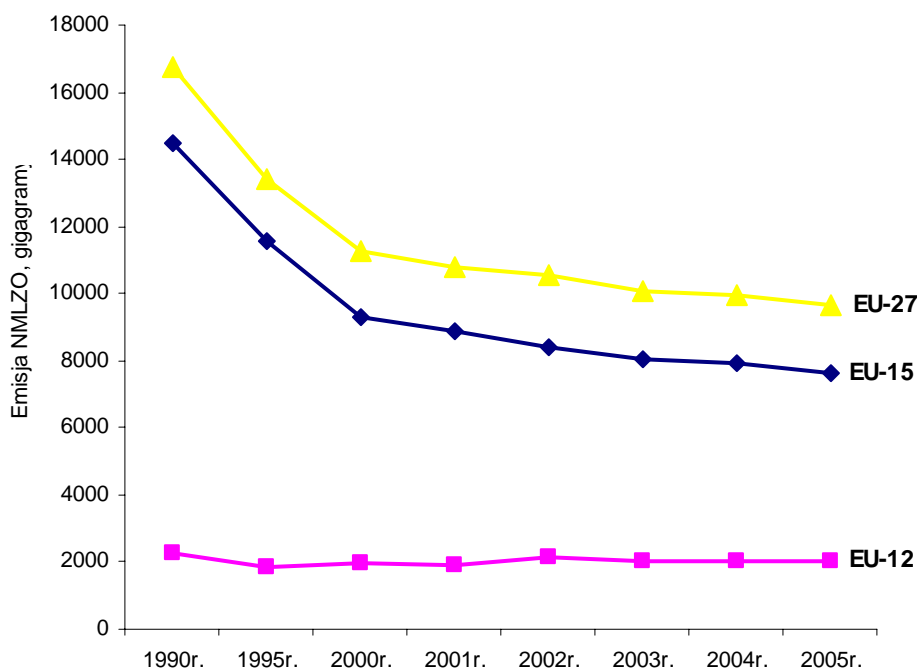
Rysunek 1. Wielkość emisji NMLZO w 2005 r. w Europie

Wśród krajów europejskich najwięcej NMLZO emitują: Francja, Niemcy, Włochy, Hiszpania i Wielka Brytania [30].

W roku 2005 w krajach należących do Unii Europejskiej przed jej rozszerzeniem (EU-15) emisja NMLZO wynosiła 7645 gigagramów. W stosunku do emisji z roku 1990 redukcja wyniosła 47,3%, a w okresie od 2004 r. do 2005 r. emisja zmniejszyła się o 3,3% (Rysunek 2). Największą redukcję emisji w latach 1990-2005 stwierdzono w Niemczech (65,3%), Wielkiej Brytanii (59%), Holandii (62,1%), Francji (47,9%).

W krajach przyjętych do Unii Europejskiej (EU-12) emisja NMLZO wynosiła 2034 gigagramów. W stosunku do emisji z roku 1990 redukcja wyniosła 9,8%, a w okresie od 2004 r. do 2005 r. wyniosła 1%. Największą redukcję emisji w latach 1990-2005 stwierdzono w Republice Czeskiej (41,6%), Słowacji (42,4%) i Estonii (48%).

We wszystkich krajach Unii Europejskiej (EU-27) emisja NMLZO wynosiła 9678 gigagramów. W stosunku do emisji z roku 1990 redukcja wyniosła 42,2%, a w okresie od 2004 r. do 2005 r. wynosiła 2,8% (rysunek 2).



Rysunek 2. Redukcja emisji NMLZO w latach 1990-2005 w Unii Europejskiej

Również w Polsce wielkość emisji związków z grupy LZO sukcesywnie maleje [11, 32-34]. Przykładowo w 2005 r. w naszym kraju emisja NMLZO obniżyła się o 30% w stosunku do 1990 r.

Lotne związki organiczne stanowią bezpośrednie zagrożenie dla życia człowieka przez oddziaływanie toksyczne jak również poprzez oddziaływanie pośrednie prowadzące do powstawania wtórnych szkodliwych zanieczyszczeń, np. ozonu [35,36]. Ozon w naturalny sposób powstaje na wysokości około 30-50 km (stratosfera), a na wysokości około 23 km występuje go około 90%. Do dolnych, gęstych warstw atmosfery (troposfera - wysokość 8-17 km) ozon powstający naturalnie przenika w niewielkich ilościach (około 10%) i ulega rozkładowi. W stratosferze ozon stanowi tzw. „tarczę ochronną” chroniącą biosferę Ziemi. W troposferze jest niepożądany, gdyż należy do gazów cieplarnianych. Tworzeniu ozonu w tej części atmosfery sprzyja wysoka temperatura, duże nasłonecznienie i duża wilgotność powietrza. Powstaje on w wyniku reakcji fotochemicznych zachodzących w zanieczyszczonym powietrzu tlenkami azotu i lotnymi związkami organicznymi, tabela 3 [25, 37,38].

Po raz pierwszy ze zjawiskiem powstawania ozonu troposferycznego jak również związkami przyczyniającymi się do jego powstawania zainteresowano się przy tworzeniu się smogu „typu Los Angeles”, zwanego fotochemicznym lub kalifornijskim. Następstwem powstawania tego smogu o brązowym zabarwieniu jest ograniczenie widoczności do 0,8 - 1,6 km. Powoduje on wzrost zachorowalności i zaburzeń zdrowotnych u ludzi. Dlatego z uwagi na jego powstawanie konieczne jest ewidencjonowanie emisji lotnych związków organicznych uważanych za prekursory tworzenia ozonu.

Tabela 3. Substancje, które przyczyniają się do tworzenia ozonu przyziemnego [25]

tlenki azotu	cis-2-buten	i-oktan
tlenek węgla	1,3-butadien	benzen
etan	pentan	toluen
etylen	i-pentan	etylobenzen
acetylen	1-penten	m+p-ksylen
propan	2-penten	o-ksylen
propylen	izopren	1,2,4-trimetylobenzen
butan	heksan	1,2,3-trimetylobenzen
i-butan	i-heksan	1,3,5-trimetylobenzen
1-buten	heptan	formaldehyd
trans-2-buten	oktan	węglowodory inne niż metan ogółem

Z uwagi na szkodliwość lotnych związków organicznych w powietrzu atmosferycznym obligatoryjna stała się ocena ich poziomów [25,39], jak również dopuszczalny poziom czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [16,44]. Wśród lotnych związków organicznych na szczególną uwagę zasługuje benzen oraz jego pochodne, uznane za najbardziej szkodliwe zarówno dla człowieka jak i ogólnie dla środowiska [40,41]. Dopuszczalny poziom benzenu w powietrzu [25] ze względu na ochronę zdrowia ludzi wynosi $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ze względu na szkodliwość LZO dla zdrowia ludzkiego określono dopuszczalne dawki oraz najwyższe dopuszczalne stężenia tych zanieczyszczeń w środowisku pracy (tabela 4) [16,44]. Analiza lotnych związków organicznych na stanowiskach pracy

ma swoją specyfikę i problemy z nimi związane zostały opisane w pracy Gawędy i Gromca [42] oraz Gawędy [43].

Tabela 4. Najwyższe dopuszczalne stężenia czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [16]

Związek	Najwyższe dopuszczalne stężenie [mg/m ³]	
	NDS ¹⁾	NDSch ²⁾
pentan	1800	2300
aceton	600	1800
heksan	100	400
benzen	1,6	-
heptan	1200	2000
toluen	100	350
n-oktan	1000	1800
ksylen - mieszanina izomerów (o-, p-, m-,)	100	350
trimetylobenzen - mieszanina izomerów (1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-)	100	170

1) NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie

2) NDSCh – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe

W grupie lotnych związków organicznych występują również substancje chemiczne zaliczane do grupy chlorowcopochodnych, tabela 5 [45]. Ta grupa związków zasługuje na szczególną uwagę w przypadku ich występowania w ładunku zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska przyrodniczego.

Lotne związki organiczne, które stwarzają możliwość ryzyka powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia, wywierają działanie rakotwórcze i mutagenne, zaliczane są do związków, które określa się symbolem R40 [45-48]. Substancje rakotwórcze i mutagenne podzielono na trzy kategorie uwzględniając specyficzne skutki działania na organizm człowieka:

Kategoria 1 - substancje o udowodnionym działaniu rakotwórczym lub mutagennym,

Kategoria 2 - substancje, które powinny być rozpatrywane jako rakotwórcze lub mutagenne,

Kategoria 3 - substancje o możliwym działaniu rakotwórczym lub mutagennym.

Substancjom rakotwórczym z grupy LZO należącym do tych kategorii przypisano symbol toksyczności „T”, tabela 5. Substancje te oprócz działania toksycznego stwarzają ryzyko kancerogennego działania wówczas gdy dostają się do organizmu na drodze inhalacji, na przykład jako pyły lub dymy (inne drogi narażenia, np. na drodze pokarmowej lub w kontakcie ze skórą, nie stwarzają zagrożenia kancerogennego).

Tabela 5. Klasyfikacja i oznakowanie niebezpiecznych substancji chemicznych zaliczanych do grupy zagrożeń R40 [45]

Nazwa substancji	Numer CAS	Klasyfikacja substancji *
Dichlorometan, dichlorek metylenu, chlorek metylenu	75-09-2	Rakotw. Kat.3; R40
Jodek metylenu, jodometan	74-88-4	Rakotw. Kat.3; R40 Xn; R21 T; R23/25 Xi; R37/38
Chloroform, trichlorometan	67-66-3	Rakotw. Kat.3; R40 Xn; R22-48/20/22 Xi; R37/38
Tetrachlorek węgla, tetrachlorometan	58-23-5	Rakotw. Kat.3; R40 T; R 23/24/25-48/23 R; 52-53 N; R59
Tetrachloroeten, tetrachloroetylen, perchloroetylen	127-18-4	Rakotw. Kat.3; R40 N; 51-53
Dichloroacetylen	7572-29-4	Rakotw. Kat.3; R40 E; R 2; Xn; R48/20
Formaldehyd, aldehyd mrówkowy	50-00-0	Rakotw. Kat. 3; R40 T; R23/24/25 C; R34 R 43

* wyjaśnienie symboli i znaków ostrzegawczych użytych do oznakowania niebezpiecznych związków chlorowcopochodnych przedstawiono w tabeli 8, a symbole klasyfikacji substancji w tabeli 9.

Z uwagi na szczególną szkodliwość związków określanych symbolem R 40 winny one być oznaczane w środowisku wg istniejących norm; w wypadku ich braku należy je opracować. Aby poznać aktualny stan możliwości oznaczania tych związków przeprowadzono szczegółową analizę Polskich Norm (PN), Norm Międzynarodowych (ISO) i Norm Niemieckich (VDI) oraz procedur Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA). W tabeli 6 zestawiono wykaz procedur oznaczania wybranych indywidualów z grupy LZO zaliczanych do grupy ryzyka R 40 wg tych norm.

Tabela 6. Normy i procedury dotyczące analizy substancji chemicznych oznaczonych symbolem zagrożenia R40 [49-51]

Związki	Normy			Procedury EPA	
	Polskie	ISO	VDI	Metoda pobierania próbek	Metoda analizy
Dichlorometan, dichlorek metylenu, chlorek metylenu	PN-Z-04110-01:1977 PN-Z-04110-02:1983	-	-	TO-17	TO-17
Jodek metylu, jodometan	-	-	-	TO-1 TO-14	TO-1 TO-14
Chloroform, trichlorometan	-	-	-	TO-1 TO-3 TO-14 TO-17	TO-1 TO-3 TO-14 TO-17
Tertachlorek węgla, tetrachlorometan	PN-Z-04074-02:1977	-	-	-	-
Tetrachloroetan, tetrachloroetylen, perchloroetylen	PN-Z-04117-01:1978 PN-Z-04118-01:1978 PN-Z-04118-02:1978 PN-Z-04237:1994	-	2457/4	TO-1 TO-3 TO-14 TO-17	TO-1 TO-3 TO-14 TO-17
Dichloroacetylen	-	-	-	-	-
Formaldehyd, aldehyd mrówkowy	PN-Z-04045-02:1976 PN-Z-04045-08:1990 PN-Z-04045-15:1992 PN-Z-04045-12:2006	-	4300/3	TO-5	TO-11

Tytuły norm i procedur, których numery podano w tabeli 6 zestawiono w tabeli 11.

Do grup zagrożeń R45, R46, R60, R61 substancji chemicznych zaliczane są związki z grupy NMLZO powodujące raka w następstwie narażenia drogą oddechową, oraz powodujące dziedziczne uszkodzenia genetyczne. Substancje te podzielono na 3 kategorie:

- Kategoria 1* - substancje o udowodnionym szkodliwym działaniu na funkcje rozrodcze u ludzi i działaniu na rozwój płodu,
- Kategoria 2* - substancje, które należy rozpatrywać jako działające szkodliwie na funkcji rozrodcze ludzi i upośledzające rozwój potomstwa u ludzi,
- Kategoria 3* - substancje, które wzbudzają uwagę, ze względu na możliwość szkodliwego działania na funkcje rozrodcze człowieka i na upośledzenie rozwoju potomstwa.

Przykłady lotnych związków organicznych zaliczanych do poszczególnych grup i stwarzających określone zagrożenia [46] przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Klasyfikacja i oznakowanie niebezpiecznych substancji chemicznych zaliczanych do grupy zagrożeń R45, R46, R60 i R61 [45]

Nazwa substancji	Numer CAS	Klasyfikacja substancji*
trichloroeten, trichloroetylen	79-01-6	Rakotw. Kat.2; R45 Muta. Kat.3; R68 R 67 Xi; R36/37 R 52-53
chlorek benzylu, chloro(fenylo)metan	100-44-7	Rakotw. Kat.2; R45 T; R 23 Xn; R22-48/22 Xi; R37/38-41
buta-1,3-dien	106-99-0	Rakotw. Kat.2; R45 F+; R12 Muta.Kat.2 R46
benzen	71-43-2	Rakotw. Kat.1; R45 Muta. Kat.2; R46 F; R11; T; R48/23/24/25 Xn; R 46 Xi; R 36/38
1,2-dibromoetan, dibromek etylenu, bromek etylenu	106-93-4	Rakotw. Kat.2; R45 T; R 23/24/25 Xi; R 36/37/38 N; 51-53

cd. Tabela 7. Klasyfikacja i oznakowanie niebezpiecznych substancji chemicznych zaliczanych do grupy zagrożeń R45, R46, R60 i R61 [45]

Nazwa substancji	Numer CAS	Klasyfikacja substancji*
1,2-dichloroetan, dichlorek etylenu, chlorek etylenu	107-06-2	Rakotw. Kat.2; R45 F; R 11; Xn; R 22 Xi; R 36/37/38
chloroetan, chlorek winylu, chloroetylen	75-01-4	Rakotw.Kat.1; R45 F+; R12;
akrylonitryl, cyjanek winylu, nityl kwasu akrylowego	107-13-1	Rakotw. Kat.2; R45 F; R 11 T; R 23/24/25 Xi; R 37/38 R; 43 N; R 51-53
octan 2-metoksyetylu, octan metyloglikolu, ester metoksyetylowy kwasu octowego	110-49-6	Repro. Kat.2; R60-61 Xn; R 20/21/22
octan-2-etoksyetylu, octan etyloglikolu, ester etoksyetylowy kwasu octowego	111-15-9	Repro.Kat.2. R60-61 Xn; R 20/21/22
eter chlorometyloowo-metylowy, chloro(metoksy)metan	107-30-2	Rakotw. Kat.1; R45 F; R 11 Xn; R 20/21/22
tlenek propylenu, 1,2-epoksypropan, metyloooksiran	75-56-9	Rakotw. Kat.2; R45 Muta. Kat.2; R46 F+; R 12 Xn; R 20/21/22 Xi; R 36/37/38
2-metoksyetanol, eter monometylowy glikolu etylenowego, cellosolw metylowy	109-86-4	R10; Repro. Kat.2; R60-61 Xn; R 20/21/22
oksiran, epoksyetan, tlenek etylenu	75-21-8	Rakotw. Kat.2; R45 Muta. Kat.2; R46 F+; R 12 T; R 23 Xi; R 36/37/38
1,4-dichlorobut-2-en	764-41-0	Rakotw. Kat.2; R45 T+; R 26 T; R 24/25 C; R34 N; R 50-53

* wyjaśnienie symboli i znaków ostrzegawczych użytych do oznakowania niebezpiecznych związków chlorowcopochodnych przedstawiono w tabeli 8 a symboli klasyfikacji substancji w tabeli 9.

Efekt dokonanego przeglądu norm PN, VDI, ISO i procedur EPA oznaczania związków określonych symbolami R45, R46, R49, R60, R61 przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 8. Wyjaśnienie symboli znaków ostrzegawczych substancji przedstawionych w tabelach 5 i 7 [52,53]

Symbol	Określenie znaczenia znaku ostrzegawczego
T+	Substancja/preparat/produkt bardzo toksyczna/y
T	Substancja/preparat/produkt toksyczna/y
Xn	Substancja/preparat/produkt szkodliwa/y
C	Substancja/preparat/produkt żrąca/y
Xi	Substancja/preparat/produkt drażniąca/y
N	Substancja/preparat/produkt niebezpieczna/y dla środowiska
E	Substancja/preparat/produkt wybuchowa/y
F+	Substancja/preparat/produkt skrajnie łatwopalna/y
F	Substancja/preparat/produkt wysoce łatwopalna/y

Tabela 9. Wyjaśnienie symboli zagrożenia przedstawionych w tabelach 5 i 7 [52,53]

Symbol	Znaczenie symbolu
R 11	Substancja/preparat/produkt wysoce łatwopalna/y
R 12	Substancja/preparat/produkt skrajnie łatwopalna/y
R 21	Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą
R 22	Działa szkodliwie po połknięciu
R 23	Działa toksycznie przez drogi oddechowe
R 26	Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe
R 34	Powoduje oparzenia
R 40	Możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia człowieka
R 41	Ryzyko poważnego uszkodzenia oczu
R 43	Może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą
R 45	Może powodować raka
R 46	Może powodować dziedziczne wady genetyczne
R 50	Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne

cd. Tabela 9. Wyjaśnienie symboli zagrożenia przedstawionych w tabelach 5 i 7 [52,53]

Symbol	Znaczenie symbolu
R 51	Działa toksycznie na organizmy wodne
R 52	Działa szkodliwie na organizmy wodne
R 53	Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym
R 59	Stwarza zagrożenie dla warstwy ozonowej
R 60	Może upośledzać płodność
R 61	Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
R 67	Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy
R 68	Możliwe ryzyko powstawania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia
R 23/25	Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą
R 24/25	Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu
R 36/37	Działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe
R 36/38	Działa drażniąco na oczy i skórę
R 37/38	Działa drażniąco na drogi oddechowe i skórę
R 48/20	Działa szkodliwie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka w następstwie długotrwałego narażenia
R 48/22	Działa szkodliwie po połknięciu; poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka w następstwie długotrwałego narażenia
R 48/23	Działa toksycznie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka w następstwie długotrwałego narażenia
R 52/53	Działa szkodliwie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym
R 20/21/22	Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
R 23/24/25	Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
R 36/37/38	Działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę
R 48/20/22	Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka w następstwie długotrwałego narażenia
R 48/23/24/25	Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka w następstwie długotrwałego narażenia

Tabela 10. Normy i procedury dotyczące analizy substancji chemicznych oznaczonych symbolami zagrożenia R45, R46, R60, R61 [49-51]

Związki	Normy			Procedury EPA	
	Polskie	ISO	VDI	Metoda pobierania próbek	Metoda analizy
trichloroeten, trichloroetylen	PN-Z-04047-01:1974 PN-Z-04047-02:1978 PN-Z-04047-03:1993 PN-Z-04237:1994	-		TO-17	TO-17
chlorek benzylu, chloro(fenylo)metan	-	-	-	-	-
buta -1,3-dien	PN-Z-04014-02:1984	-	3953/1	TO-1 TO-2 TO-14	TO-1 TO-2 TO-14
benzen	PN-Z-04016-03:1989 PN-Z-04016-7:1999 PN-Z-04016-10:2005 PN-EN 14662-1:2005 PN-EN 14662-2:2008 PN-EN 14662-3:2008 PN-EN 14662-4:2005 PN-EN 14662-5:2005	-	2457/5	TO-1 TO-3 TO-14 TO-17	TO-1 TO-3 TO-14 TO-17
1,2-dibromoetan, dibromek etylu, bromek etylenu	-	-	-	TO-17	TO-17
1,2-dichloroetan, dichlorek etylu, chlorek etylenu	PN-Z-04237:1994	-	-	TO-3 TO-17	TO-3 TO-17
chloroetan, chlorek winyłu, chloroetylen	PN-Z-04112-01:1978 PN-Z-04112-02:1979 PN-Z-04112-06:1990 PN-Z-04112-7:2000 PN-Z-04112-8:2001 PN-Z-04112-10:1989	-	3493/1	TO-3 TO-17	TO-3 TO-17
akrylonitryl, cyjanek winyłu, nityl kwasu akrylowego	PN-Z-04113-10:1990 PN-Z-04113-12:2005	-	3863/2	TO-1 TO-14	TO-1 TO-14
octan 2-metoksyetylu, octan metyloglikolu, ester metoksyetylowy kwasu octowego	-	-	-	-	-
octan 2-etoksyetylu, octan etyloglikolu, ester etoksyetylowy kwasu octowego	-	-	-	-	-
eter chlorometylowo- metylowy, chloro(metoksy)metan	-	-	-	TO-1 TO-14	TO-1 TO-14

cd. Tabela 10. Normy i procedury dotyczące analizy substancji chemicznych oznaczonych symbolami zagrożenia R45, R46, R60, R61 [49-51]

Związki	Normy			Procedury EPA	
	Polskie	ISO	VDI	Metoda pobierania próbek	Metoda analizy
tlenek propylu, 1,2-epoksypropan, metyloksiran	-	-	-	-	-
2-metoksyetanol, eter monometylowy glikolu etylenowego, cellosolv metylowy	-	-	-	-	-
oksiran, epoksyetan, tlenek etylenu	-	-	-	TO-14	TO-14
1,4 -dichloro but -2-en	PN-Z-04258:1999	-	-	-	-

Analizując zaprezentowane w tabelach 6 i 10 zestawienie istniejących metod analitycznych i norm należy stwierdzić, że brak jest Polskich Norm oznaczania niektórych LZO z grupy ryzyka R40, R45, R46, R60, R61. Stąd też wynika konieczność opracowania nowych lub implementacji ujednoczonych norm oznaczania następujących związków: jodometanu, chloroformu, dichloroacetyleny, buta-1,3-dieny, 1,2-dibromoetanu, 1,2-dichloroetanu, chloroetyleny, octanu 2-metoksyetylu, octanu 2-etoksyetylu, eteru chlorometylowo-metylowego, tlenku propylu, 2-metoksyetanolu, tlenku etylenu. Konieczne jest więc podjęcie działań, poprzez Komitet Techniczny nr 280 ds. Jakości Powietrza Polskiego Komitetu Normalizacyjnego zmierzających do opracowania metod oznaczania w postaci Polskich Norm lub implementacji istniejących już norm VDI i procedur EPA [54,55]. Przy ich opracowywaniu należy wziąć pod uwagę zakres ilościowy występowania oznaczanych związków, specyficzność oznaczenia, dolny i górny próg oznaczalności, próg wykrywalności, precyzję uzyskiwanych wyników, podatność metody na duże i drobne zmiany itp.

Opisane zagadnienie jest skomplikowane. Metodą prostego uznania można wprowadzać normy europejskie (CEN) w języku oryginalnym jako normy PN-EN i takie są zestawione w tabeli 11. Nie robi się tego z normami niemieckimi. Należy zwrócić uwagę na to, że są normy europejskie jako polskie w języku angielskim i że warto przynajmniej niektóre z nich przetłumaczyć.

Tabela 11. Zestawienie norm i procedur, których numery podano w tabelach 6 i 10

Norma / Procedura	Numer	Tytuł
Polska	PN-Z-04014-02:1984	Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości butadienu. Oznaczanie butadienu-1,3 na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
	PN-Z-04016-03:1989	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości benzenu i jego homologów z nasyconym łańcuchem bocznym. Oznaczanie benzenu, toluenu, etylobenzenu, (m+p)-ksylenu, izopropylobenzenu i o-ksylenu w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki.
	PN-Z-04016-7:1999	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości benzenu i jego homologów z nasyconym łańcuchem bocznym. Oznaczanie benzenu, toluenu, etylobenzenu, (m+p)-ksylenu i o-ksylenu w gazach odlotowych (emisja) metodą chromatografii gazowej.
	PN-Z-04016-10:2005	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości benzenu i jego homologów z nasyconym łańcuchem bocznym. Część 10: Oznaczanie benzenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
	PN-Z-04045-02:1976	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości aldehydów. Oznaczanie formaldehydu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z fenylhydrązyną.
	PN-Z-04045-08:1990	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości aldehydów. Oznaczanie formaldehydu w obecności cyjanowodoru na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii w świetle widzialnym z fenylhydrązyną
	PN-Z-04045-12:2006	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości aldehydów. Część 12: Oznaczanie formaldehydu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z pasywnym pobieraniem próbek.

cd.Tabela 11. Zestawienie norm i procedur, których numery podano w tabelach 6 i 10

Norma / Procedura	Numer	Tytuł
Polska	PN-Z-04045-15:1992	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości aldehydów. Oznaczanie zawartości formaldehydu w powietrzu atmosferycznym (emisja) metodą spektrofotometryczną z pararozaniliną.
	PN-Z-04047-01:1974	Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości trójchloroetylenu. Oznaczanie trójchloroetylenu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną.
	PN-Z-04047-02:1978	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości trójchloroetylenu. Oznaczanie trójchloroetylenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej bez wzbogacania próbki i z wzbogacaniem przy użyciu dwusiarczku węgla.
	PN-Z-04047-03:1983	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości trójchloroetylenu. Oznaczanie trójchloroetylenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem przy użyciu kumenu.
	PN-Z-04074-02:1977	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości czterochlorku węgla. Oznaczanie czterochlorku węgla na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
	PN-Z-04110-01:1977	Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie chlorku metylenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
	PN-Z-04110-02:1983	Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie chlorku metylenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki przy użyciu toluenu lub kumenu.
	PN-Z-04112-01:1978	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości chlorku winylu. Oznaczanie chlorku winylu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki.
	PN-Z-04112-02:1979	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości chlorku winylu. Oznaczanie chlorku winylu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej bez wzbogacania próbki.

cd. Tabela 11. Zestawienie norm i procedur, których numery podano w tabelach 6 i 10

Norma / Procedura	Numer	Tytuł
Polska	PN-Z-04112-06:1990	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości chlorku winylu. Oznaczanie chlorku winylu w powietrzu atmosferycznym (emisja) metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki.
	PN-Z-04112-7:2000	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości chlorku winylu. Oznaczanie chlorku winylu w gazach odlotowych metodą chromatografii gazowej z pobieraniem próbek do rurek pochłaniających.
	PN-Z-04112-8:2001	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości chlorku winylu. Oznaczanie chlorku winylu w gazach odlotowych metodą chromatografii gazowej z pobieraniem próbek do pipet gazowych i worków tedlarowych.
	PN-Z-04112-10:1989	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości chlorku winylu. Oznaczanie chlorku winylu w powietrzu w pomieszczeniach przeznaczonych na stały pobyt ludzi metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki.
	PN-Z-04113-10:1990	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości związków akrylowych. Oznaczanie par akrylonitylu w powietrzu w pomieszczeniach przeznaczonych na stały pobyt ludzi metodą chromatografii gazowej.
	PN-Z-04113-12:2005	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości związków akrylowych. Część 12: Oznaczanie akrylonitylu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
	PN-Z-04117-01:1978	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości czterochloroetanu. Oznaczanie czterochloroetanu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki.
	PN-Z-04118-01:1978	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości czterochloroetyleny. Oznaczanie czterochloroetyleny na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej bez wzbogacania próbki i z wzbogacaniem przy użyciu dwusiarczku węgla.

cd. Tabela 11. Zestawienie norm i procedur, których numery podano w tabelach 6 i 10

Norma / Procedura	Numer	Tytuł
Polska	PN-Z-04118-02:1983	Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości czterochloroetylenu. Oznaczanie czterochloroetylenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem przy użyciu kumenu.
	PN-Z-04237:1994	Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie 1,2-dwuchloroetanu, trójchloroetylenu i czterochloroetylenu w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą chromatografii gazowej.
	PN-Z-04258:1999	Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie 1,4-dichlorobutenu-2 na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
	PN-EN 14662-1:2005	Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu. Część 1. Pobieranie za pomocą pompy próbek do analizy metodą chromatografii gazowej po desorpcji termicznej.
	PN-EN 14662-2:2008	Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu. Część 2. Pobieranie za pomocą pompy, desorpcja rozpuszczalnikiem i analiza metodą chromatografii gazowej.
	PN-EN 14662-3:2008	Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu. Część 3. Automatyczne pobieranie próbek za pomocą pompy i analiza in situ metodą chromatografii gazowej.
	PN-EN 14662-4:2005	Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu Część 4. Pobieranie za pomocą próbników dyfuzyjnych próbek do analizy metodą chromatografii gazowej po desorpcji termicznej.
	PN-EN 14662-5:2005	Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu. Część 5. Pobieranie za pomocą próbników dyfuzyjnych próbek do analizy metodą chromatografii gazowej po desorpcji rozpuszczalnikiem.

cd.Tabela 11. Zestawienie norm i procedur, których numery podano w tabelach 6 i 10

Norma / Procedura	Numer	Tytuł
VDI	2457/1:1997	Pomiar emisji gazowej. Chromatograficzne oznaczanie związków organicznych. Podstawy.
	2457/2:1996	Pomiar emisji gazowej. Chromatograficzne oznaczanie związków organicznych. Absorpcja próbek w rozpuszczalniku (2-(2-metoksyetoksy)etanolu, metylo-diglikolu) w niskiej temperaturze.
	2457/3:1996	Pomiar emisji gazowej. Chromatograficzne oznaczanie związków organicznych. Oznaczanie chlorowanych anilin. Pobieranie próbek za pomocą adsorpcji na fazie stałej.
	2457/4: 1998	Pomiar emisji gazowej. Chromatograficzne oznaczanie tertachloroetyleny.
	2457/5:1998	Pomiar emisji gazowej. Chromatograficzne oznaczanie benzenu, toluenu i ksyleny.
	2457/6:1981	Pomiar emisji gazowej. Chromatograficzne oznaczanie octanu butylu.
	3481/3:1995	Pomiar emisji gazowej. Oznaczanie lotnych związków organicznych. Detekcja płomieniowo-jonizacyjna (FID).
	3482/1:1986	Pomiar gazowych zanieczyszczeń powietrza. Chromatograficzne oznaczanie związków organicznych. Podstawy.
	3482/4:1984	Pomiar imisji gazowej. Chromatograficzne oznaczanie związków organicznych przy użyciu kolumny kapilarnej. Pobieranie na węglu aktywnym. Desorpcja rozpuszczalnikiem.
	3482/6:1998	Pomiar imisji gazowej. Chromatograficzne oznaczanie związków organicznych. Wzbogacanie próbki. Desorpcja termiczna.
	3493/1:1982	Pomiar emisji gazowej. Oznaczanie chlorku winylu.
	3862/1:1990	Pomiar emisji gazowej. Oznaczanie alifatycznych aldehydów (C ₁ do C ₂) metodą MBTH.

cd. Tabela 11. Zestawienie norm i procedur, których numery podano w tabelach 6 i 10

Norma / Procedura	Numer	Tytuł
VDI	3953/1:1991	Pomiar emisji gazowej. Oznaczenie 1,3-butadienu.
	4300/3:1997	Pomiar zanieczyszczeń powietrza w zamkniętych pomieszczeniach. Pomiar formaldehydu.
	TO - 1	Oznaczenie lotnych związków organicznych w powietrzu z wykorzystaniem techniki GC/MS i prekoncentracją próbki na Tenaxie.
	TO – 2	Oznaczenie lotnych związków organicznych w powietrzu z wykorzystaniem techniki GC/MS i prekoncentracją próbki na sitach molekularnych.
	TO-3	Oznaczenie lotnych związków organicznych w powietrzu atmosferycznym.
	TO - 5	Oznaczenie aldehydów i ketonów w powietrzu z wykorzystaniem techniki HPLC-UV
	TO - 12	Oznaczenie NMLZO w powietrzu metodą FID z prekoncentracją kriogeniczną.
	TO-14	Oznaczenie lotnych związków organicznych w powietrzu techniką GC/MS, GC/FID/ECD, GC/FID/ECD/PID.
	TO-17	Oznaczenie lotnych związków organicznych (VOCs) w otaczającym i wewnętrznym powietrzu.

2.2. Źródła powstawania lotnych związków organicznych

Do emisji LZO przyczyniają się zarówno źródła antropogeniczne jak i naturalne [56,57]. W krajach Unii Europejskiej ze źródeł naturalnych pochodzi średnio 20% emisji [31,58]. W Polsce źródła naturalne LZO, w tym między innymi pożary lasów to 33,9% całkowitej emisji LZO [11].

Antropogeniczne źródła emisji LZO to elektrownie i elektrociepłownie zawodowe, rafinerie, przemiany paliw stałych, przemysł chemiczny, transport drogowy, zastosowanie rozpuszczalników w procesach produkcyjnych, zagospodarowanie odpadów, rolnictwo [59-74]. Główne grupy źródeł emisji wraz z procentowym ich udziałem zestawiono w tabeli 12. Z przedstawionych danych wynika, że do całkowitej emisji NMLZO przyczyniają się głównie procesy przemysłowe z wykorzystaniem rozpuszczalników (21,1%), procesy spalania (niecałkowite spalanie paliw 12,4%) oraz transport drogowy (11,2%).

Tabela 12. Źródła emisji NMLZO i ich udział w ogólnej emisji zanieczyszczeń środowiska w 2005 r. [11]

Grupa źródeł emisji	Niemetanowe lotne związki organiczne	
	Gg	%
Źródła antropogeniczne		
Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	12,2	1,4
Procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym	110,0	12,4
Procesy spalania w przemyśle	5,7	0,6
Procesy produkcyjne	54,6	6,2
Wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych	36,2	4,1
Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów	186,7	21,1
Transport drogowy	99,0	11,2
Inne pojazdy i urządzenia	44,0	5,0
Zagospodarowanie odpadów	4,2	0,5
Rolnictwo	32,1	3,6
Źródła naturalne (przyroda)		
Różne źródła emisji zanieczyszczeń	300,9	33,9
OGÓŁEM	885,4	100,0

Biorąc pod uwagę procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym, to spalanie węgla jest źródłem 95% energii elektrycznej i 80% energii cieplnej. Spalanie paliwa stałego w jego pierwotnej, nieprzetworzonej postaci jest źródłem emisji substancji szkodliwych dla środowiska, tym większej, im większa jest sprawność procesu spalania i im niższa jakość spalanego paliwa [75-82]. W procesie spalania emitowane są zanieczyszczenia tworzące mieszaniny o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych [83]. Produktami procesu spalania są związki, które w głównej mierze są przyczyną zanieczyszczenia środowiska naturalnego [84-91]: tlenek węgla, tlenki azotu, ditlenek siarki, pyły, trwałe związki organiczne [92] w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o charakterze mutagennym i kancerogennym, dioksyny i furany, lotne związki organiczne [93-96] oraz metale ciężkie. Często emisję LZO traktuje się całościowo, lecz w pewnych szczególnych rozważaniach potrzebne jest wyszczególnienie poszczególnych związków. Do lotnych związków powstających w procesie spalania należy zaliczyć między innymi związki podane w tabeli 13 [58,85,86,92].

Tabela 13. Lotne związki organiczne powstające w procesie spalania paliw stałych [6,85]

metan	1,2,4-trimetylobenzen
etan	pentan
etylen	heksan
propan	2-metylopentan
propylen	metyloetyloketon
i-butan	metyloheptany
n-butan	heptan
benzen	oktan
toluen	nonan
etylobenzen	dekan
m.-, p-ksylen	C ₃ alkilobzeny
o-ksylen	C ₄ alkilobzeny
1,3,5-trimetylobenzen	aceton

2.3. Metody oznaczania lotnych związków organicznych

Analiza chemicznych zanieczyszczeń środowiska jest jedną z szybko rozwijających się dziedzin. Współczesna analiza zanieczyszczeń środowiska charakteryzuje się dążeniem do oznaczania możliwie jak największej liczby związków chemicznych na coraz niższych poziomach stężeń. Poziom oznaczalności stężeń lotnych związków organicznych zależy od stosowanej techniki wydzielenia analitów ze strumienia fazy gazowej, metody uwalniania analitu oraz techniki analitycznej zastosowanej do oznaczania określonego indywiduum chemicznego. Szczególną uwagę zwraca się na metody, które w zakresie pobierania, wzbogacania oraz uwalniania analitów nie wymagają stosowania rozpuszczalników.

W przypadku oznaczania indywidualnych, lotnych substancji chemicznych występujących w gazach odlotowych, jeżeli stężenie analizowanych związków jest wystarczające, najkorzystniej jest analizować je w źródle emisji, bez zatężania, za pomocą przenośnych chromatografów gazowych [97-100]. Metoda ta może być obciążona dużym błędem, z uwagi na tzw „chwilową” odpowiedź dotyczącą stężenia danego związku w badanym strumieniu gazu.

W zdecydowanej większości metod dotyczących oznaczania zawartości lotnych związków organicznych w powietrzu wykorzystuje się metodę chromatografii gazowej [97, 101-103]. W pozostałych wykorzystuje się inne metody analizy, np. spektrofotometrię absorpcyjną w widzialnym zakresie światła oraz metodę kolorymetryczną. Jest to zgodne z ogólną tendencją w analizie zanieczyszczeń środowiska, polegającą na wzroście znaczenia chromatografii kosztem innych technik analitycznych [104].

2.3.1. Pobieranie próbek do badań

Integralną częścią każdej metody analizy chemicznej jest pobieranie próbki [105] – np. wydzielenie analitu ze strumienia fazy gazowej.

Najbardziej znanymi metodami dotyczącymi pobierania próbek zanieczyszczeń gazowych są metody aspiracyjne i pasywne.

Metody aspiracyjne polegają na przepuszczaniu strumienia gazu przez adsorbent na którym interesujące nas składniki są zatrzymywane. Wśród metod aspiracyjnych rozróżnić należy metody dynamiczne [106] oraz denudacyjne [107,108].

Metody dynamiczne obejmują: absorpcję w ciekłych roztworach, wymrażanie w pułapkach kriogenicznych oraz zatrzymywanie na stałych sorbentach. Metoda denudacyjna polega na wymuszeniu przepływu gazu w kierunku pułapki (denudera) analitów.

Metody pasywne polegają na zatrzymywaniu związków na drodze dyfuzji za pomocą czynnika adsorbującego lub absorbującego [109-111].

W ostatnich latach w badaniach środowiskowych wykorzystywane jest pobieranie lotnych związków organicznych z zastosowaniem mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME) [112,113].

Do pobierania próbek gazowych powstałych w procesie spalania i ich późniejszych analiz stosowanych jest wiele różnych rozwiązań technicznych. W praktyce sprawdzilo się pięć [5,114,115]:

1. pobieranie próbek z chłodzeniem spalin przed odbiorem frakcji pyłowej, bez filtracji ale z zastosowaniem sorpcji na fazie stałej;
2. rozcieńczanie spalin powietrzem, filtracja i sorpcja;
3. gorąca filtracja frakcji pyłowej, wykroplenie kondensatu pary przez ochłodzenie spalin i sorpcja na fazie stałej;
4. zatężanie w pułapce kriogenicznej po uprzednim ochłodzeniu spalin;
5. pobieranie do pipet gazowych lub worków tedlarowych

W przypadku oznaczania w spalinach lotnych związków organicznych z grupy związków od C₂ do C₄ stosuje się metodę 5 lub 3. Oznaczanie pozostałych związków z grupy LZO prowadzone jest zazwyczaj przy wykorzystaniu metody 1.

2.3.2. Przygotowanie próbek do badań

Wzbogacanie próbek

Do pobierania i wzbogacania analitów [116,117] z próbek gazowych stosowane są różne adsorbenty stałe: węgiel aktywny, węgle grafityzowane (Carbopaki B, C), żel krzemionkowy, żel krzemionkowy ze związanymi chemicznie łańcuchami

alkilowymi, węglowe sita molekularne (Carbosita S-III, Carboxen 569), Florosil, polimery porowate takie jak: XAD-2, XAD-4, Porapaki, Chromosorby serii 101 – 108 oraz Tenaxy typu TA, GR i GC [118-128]. W zależności od właściwości, głównie wielkości powierzchni właściwej i jej polarności, adsorbenty mogą służyć do zatrzymywania różnych grup związków organicznych [129,130].

Do adsorpcji lotnych zanieczyszczeń organicznych obecnych w gazach praktycznie największe znaczenie uzyskały Tenaxy (szczególnie Tenax TA) – politlenki 2,6-difenylo-p-fenylene, które od wielu lat są stosowane w analizach środowiskowych do zatężania śladowych ilości analitów na poziomie ppb [100]. Dobrym adsorbentem do zatrzymywania małowcząsteczkowych organicznych związków jest Tenax GR składający się z 77% politlenku 2,6-difenylo-p-fenylene i 23% sadzy grafityzowanej. Okazuje się, że na tym adsorbencie można sorbować około dwukrotnie więcej związków niż na Tenaxie TA [131]. Sorbenty te w porównaniu z sorbentami węglowymi pozwalają na łatwiejszą desorpcję, są chemicznie obojętne, a dzięki dużej hydrofobowości minimalnie adsorbują wodę, co pozwala uniknąć stosowania uciążliwych metod osuszania próbek. Dodatkową zaletą jest ich trwałość termiczna, szczególnie istotna w połączeniu z desorpcją termiczną [132].

Do pobierania i wzbogacania analitów z próbek gazowych wykorzystywana jest również metoda mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME) [117,133-142]. Składa się ona z dwóch etapów: ekstrakcji analitów z próbki do fazy stacjonarnej naniesionej na włókno i uwolnienia analitów do urządzenia pomiarowego (chromatografu gazowego). Zastosowane włókno można oczyścić przed kolejnym użyciem metodą desorpcji termicznej lub ekstrakcji rozpuszczalnikowej. W chwili obecnej dostępnych jest ponad 30 typów włókien. Najczęściej wykorzystywane są: polidimetylosiloksan (PDMS), poliakryl (PA) jak i te, które zawierają dwa lub więcej składników, np. polidimetylosiloksan-diwinylbenzen (PDMS-DVB), carboxen-polidimetylosiloksan (CAR-PDMS), Carbowax-diwinylbenzen (CW-DVB). Poza handlowo dostępnymi włóknami, produkowanymi przez SUPELCO, istnieją materiały produkowane w skali laboratoryjnej. Obejmują one powłoki formowane przez modyfikację powierzchni włókien kwarcu za pomocą np. alifatycznych grup fenolowych typu C8, C18, węgla grafitowego lub powierzchni sorbentu węglowego Carbo-pack pokrytego złotem lub ołowiem [143].

Metody uwalniania analitów

Kolejnym, istotnym etapem w procedurze oznaczania LZO jest wydzielanie analitu zaadsorbowanego na adsorbencie. Desorpcja zaadsorbowanych substancji może być prowadzona w różny sposób:

- metodą ekstrakcji rozpuszczalnikami,
- metodą desorpcji termicznej.

Do chwili obecnej zdecydowanie przeważa stosowanie metody ekstrakcji rozpuszczalnikami. Okazuje się, że we wszystkich normach dotyczących oznaczania lotnych i średniolotnych zanieczyszczeń powietrza wykorzystuje się tę technikę odzyskiwania analitów za pomocą disiarczku węgla lub innych efektywnych rozpuszczalników [144,145]. Należy zauważyć, że przy stosowaniu desorpcji z wykorzystaniem rozpuszczalników często nie uzyskuje się 100% odzysku analitów. Dlatego ostatnio coraz szersze zastosowanie znajduje w analizie środowiskowej desorpcja termiczna [103,146-157]. Umożliwia ona całkowitą desorpcję analitów i bezpośrednio ich wprowadzenie do kolumny chromatografu gazowego. Większość próbek wymaga jednak połączenia desorpcji termicznej z etapem pośrednim, polegającym na zatrzymaniu (koncentracji) uwolnionych składników. Wynika to z konieczności zmniejszenia rozmycia pasma początkowego uwolnionych związków wprowadzanych do kolumny chromatograficznej.

Rozmycie powodowane jest względnie powolnym przebiegiem procesu desorpcji. W przypadku kolumn kapilarnych, ze względu na małe natężenie przepływu strumienia gazu nośnego niemożliwe jest przeniesienie, bez rozmycia pasma, zdesorbowanych analitów z typowego złoża zawierającego od 100 do 200 mg sorbenta. Etap pośredni prowadzi się w odpowiednio dobranej pułapce sorpcyjnej lub kriogenicznej chłodzonej parami ciekłego azotu do temperatury – 196°C. Bardzo lotne związki chemiczne wymagają zawsze stosowania pułapki kriogenicznej [158-164]. Główne zalety desorpcji termicznej to około 1000-krotne obniżenie granicy oznaczalności oraz eliminacja z procesu rozpuszczalnika i jego zanieczyszczeń. Technika ta w połączeniu z metodami izolacji analitów z różnych matryc pozwala oznaczać szerokie spektrum lotnych i średniolotnych związków

organicznych na wymaganym, zgodnym z licznymi normami dopuszczalnych emisji, poziomie detekcji, tj. na poziomie części na miliard (ppb) [104,134].

W przypadku sumarycznego, łącznego oznaczania LZO (łącznie z metanem) optymalną metodą jest oznaczanie węgla organicznego w gazach spalinowych za pomocą detektora płomieniowo-jonizacyjnego [165,166]. Zasada tej metody polega na bezpośrednim wprowadzeniu próbki badanego gazu odlotowego do detektora płomieniowo-jonizacyjnego.

2.3.3. Metody instrumentalne oznaczania lotnych związków organicznych

Zdecydowana większość metod oznaczania zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery opiera się na instrumentalnych technikach analizy chemicznej. Metoda oznaczania, w tym także pobierania próbki do analizy, emitowanego związku chemicznego uzależniona jest od jego właściwości fizykochemicznych (zwłaszcza temperatury wrzenia), a także od jego stężenia w gazie odlotowym.

Do ilościowego oznaczania lotnych związków organicznych w próbkach gazowych stosowane są głównie takie techniki instrumentalne jak: chromatografia gazowa i chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas [103,142,148,167-172], chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią w podczerwieni [173,174], wysokosprawna kolumnowa chromatografia cieczowa [175].

Chromatografia gazowa

Najbardziej popularną metodą jakościowego i ilościowego oznaczania zanieczyszczeń środowiska jest chromatografia gazowa. Cechuje ją mała ilość dozowanej próbki, szybki przebieg analizy oraz dobra powtarzalność wyników. Ważnym etapem analizy chromatograficznej jest dobór kolumny chromatograficznej.

Do oznaczania zawartości węglowodorów w mieszaninach gazowych używa się kolumn pakowanych o średnicy wewnętrznej od 2 do 6 mm i długości nie większej niż 3 metry oraz w ostatnich latach coraz bardziej popularnych kolumn kapilarnych o średnicy od 0,2 do 0,6 mm i długości do kilkudziesięciu metrów. Zaletami kolumn kapilarnych jest lepsza rozdzielczość analizowanych związków, krótszy czas analizy oraz mniejsze zużycie gazów nośnych niż w przypadku kolumn pakowanych.

Do kolumn kapilarnych charakteryzujących się najlepszą rozdzielczością wobec węglowodorów należy zaliczyć kolumny wypełnione silikonowymi fazami stacjonarnymi (dimetylo-, metylofenylosilokasn, fenylometylosiloksan). Są to kolumny oznaczone symbolami DB, CP Sil, RTX w zależności od rodzaju producenta [176-179].

Najczęściej stosowanymi detektorami [180-188] w chromatografii gazowej wykorzystanej do analizy mieszanin gazowych są:

- płomieniowo-jonizacyjny (FID) służący do wykrywania węglowodorów i ich pochodnych [137,149,189],
- cieplno-przewodnościowy (TCD) służący do wykrywania węglowodorów (nie na poziomie ilości śladowych), CO, CO₂, O₂, N₂, H₂,
- wychwyty elektronów (ECD) służący do wykrywania śladowych ilości związków wykazujących powinowactwo elektronowe,
- płomieniowo-fotometryczny (FPD) służący do wykrywania śladowych ilości związków siarki i fosforu,
- fotojonizacyjny (PID) służący do wykrywania węglowodorów aromatycznych i sumy LZO

Często stosowanymi w chromatografii są również techniki połączone, np. chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS) [190]. Wykorzystywana jest ona w celu dokładnej analizy jakościowej i ilościowej zwłaszcza mieszanin węglowodorów. Metoda ta została powszechnie zastosowana do oznaczania lotnych związków organicznych.

2.3.4. Metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej oznaczania lotnych związków organicznych

Obowiązek pomiaru ogólnego węgla organicznego, pochodzącego z lotnych związków organicznych, wynika z Rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska z dnia 4 listopada 2008 r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji [191] i dotyczy instalacji albo urządzeń do spalania i współspalania odpadów.

W rozporządzeniu tym określono metodę referencyjną, której pomiar powinien być wykonywany techniką ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej. Wyjątek stanowią LZO oznaczone symbolami R40, R45, R46, R60 i R61 w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. [52,53] oraz w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznaczeniem [46].

Te lotne zanieczyszczenia organiczne analizowane są metodą chromatograficzną [192]. Detektory płomieniowo-jonizacyjne znalazły zastosowanie w wielu chromatografach gazowych i są najczęściej używanymi detektorami do analizy LZO. Detektory płomieniowo-jonizacyjne, oprócz chromatografów gazowych, znalazły zastosowanie również w analizatorach przeznaczonych do ciągłej kontroli zawartości substancji chemicznych w powietrzu i gazach odlotowych (spalinach) [165].

W odróżnieniu od chromatografów gazowych, gdzie do detektora kierowane są próbki pojedynczych substancji w gazie nośnym, rozdzielone uprzednio w kolumnie chromatograficznej, w analizatorach do detektora kierowany jest bezpośrednio badany gaz. Pozwala to na pomiar ciągły zawartości organicznych połączeń węgla w badanym gazie, ale nie pozwala na ich rozróżnienie.

Aktualnie stosowane są dwie metody dotyczące oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO):

- Oznaczanie niskich stężeń masowych ogólnego gazowego węgla organicznego w gazach odlotowych. Metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej [166].
- Oznaczanie stężenia masowego ogólnego węgla organicznego w gazach odlotowych z procesów z zastosowaniem rozpuszczalników. Metoda ciągłego pomiaru z detekcją płomieniowo-jonizacyjną [192].

Całkowity (ogólny) węgiel organiczny to miara węgla w związkach organicznych występujących w formie gazowej lub w formie par, mierzona za pomocą analizatora z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

Podczas pomiarów za pomocą tego analizatora mogą wystąpić błędy spowodowane naturą chemiczną analizowanego składnika, czyli odchyleniem współczynnika odpowiedzi. Jest to bezwymiarowy iloraz sygnału detektora

płomieniowo-jonizacyjnego dla każdego związku lub związków zawierających węgiel, do sygnału propanu, zakłóceniami spowodowanymi obecnością innych zanieczyszczeń, zmienną ilością tlenu w analizowanym gazie oraz błędami aparaturowymi.

Niektóre wartości współczynników odpowiedzi znajdują się w normie PN – EN 13526:2005 [192], a w przypadku niemożliwości ich znalezienia w literaturze mogą one być łatwo wyznaczone za pomocą chromatografu gazowego.

Błędy powstałe w wyniku niskiej zawartości tlenu w analizowanym gazie należy kompensować przez stosowanie do kalibracji gazów wzorcowych o zawartości tlenu zbliżonej do jego zawartości w analizowanym gazie.

W tabeli 14 zestawiono podstawowe wymagania, które powinien spełniać analizator płomieniowo-jonizacyjny.

Tabela 14. Wymagania normowe, które powinien spełniać analizator płomieniowo-jonizacyjny [166,192]

Charakterystyka działania	Norma PN-EN 12619	Norma PN-EN 13526
Zakres pomiarowy	0 ÷ 20 (50) mg/m ³	0 ÷ 50, 150 lub 500 mg/m ³
Wykrywalność	0,4 mg/m ³	5% granicznej wartości emisji
Czas odpowiedzi (0 ÷ 90%)	krótszy niż 1 min	krótszy niż 1 min
Odchylenie od liniowości	max. 0,4 mg/m ³	5% granicznej wartości emisji
Zakłócający wpływ tlenu	max. 0,8 mg/m ³	5% granicznej wartości emisji
Zakres współczynników odpowiedzi		
Węglowodory alifatyczne	0,90 ÷ 1,10	0,9 ÷ 1,2
Węglowodory aromatyczne	0,85 ÷ 1,10	0,8 – 1,1

Pobieranie gazu do analizy

Konstrukcja urządzenia do pobierania gazu powinna uwzględniać właściwości gazów spalinowych. Zestaw musi być wykonany z materiału chemicznie i fizycznie obojętnego względem składników gazu odlotowego. Zalecane materiały to: stal nierdzewna, politetrafluoroetylen i fluorek polipropylenu.

Czas przebywania próbki w analizatorze pomiarowym powinien być mniejszy niż 1 minuta. Zestaw powinien być ogrzewany do temperatury co najmniej 20°C wyższej niż temperatura gazu odlotowego, temperatura nie powinna jednak przekraczać 200°C. Na wlocie powinien być zainstalowany filtr w celu wychwytywania wszystkich cząstek, które mogłyby zakłócić pracę aparatury.

Materiały i odczynniki

- powietrze do spalania - powietrze stosowane do spalania wodoru w detektorze płomieniowo-jonizacyjnym
- kontrolne mieszaniny gazowe - mieszaniny gazowe stosowane do sprawdzenia poprawności działania urządzenia:
 - gaz do wzorcowania wskazań przyrządu w zakresie pomiarowym - kontrolna mieszanina gazowa stosowana do ustalania i sprawdzania określonych wskazań analizatora
 - gaz rozcieńczający - składnik występujący w mieszaninie gazowej w największej ilości (np. propan)
 - gaz zerowy - pozbawiony węgla organicznego gaz do ustalania linii zerowej analizatora; należy zastosować azot lub powietrze

Obliczenie zawartości całkowitego (ogólnego) węgla organicznego w gazach odlotowych

Stężenie węgla organicznego (C_n) w gazach odlotowych wyraża się w miligramach substancji na metr sześcienny gazów odlotowych, i sprowadza się do standardowej zawartości tlenu wynoszącej 10%, dlatego też konieczne jest podczas pomiaru oznaczenie zawartości tlenu w analizowanym gazie.

3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było opracowanie metodyki ilościowego oznaczania wybranych lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych, pobieranych za pomocą układu do ciągłego pobierania próbek na modelowym stanowisku do przeprowadzania testów spalania IChPW oraz zastosowanie tej metodyki do analizy lotnych związków organicznych emitowanych podczas spalania paliw stałych.

Przedmiotem analizy były następujące lotne związki organiczne:

- C₂ - C₄: etan, etylen, propan, propylen, butan
- od C₅: pentan, heksan, cykloheksan, benzen, heptan, 4-metyloheptan, toluen, oktan, m-ksylen, p-ksylen, nonan, o-ksylen, propylobenzen, 1,3,5-trimetylobenzen, dekan, 1,2,4-trimetylobenzen.

Zakres pracy obejmował:

- opracowanie metodyki pobierania próbek gazowych,
- identyfikację wybranych lotnych związków organicznych metodami chromatograficznymi,
- opracowanie metodyki ilościowego oznaczania wybranych lotnych związków organicznych,
- określenie stężenia emitowanych związków z wykorzystaniem opracowanej metodyki,
- walidację opracowanej procedury analitycznej,
- weryfikację opracowanej metody do oznaczania stężenia wybranych lotnych związków organicznych na przykładzie próbek gazowych powstałych podczas procesu spalania różnych rodzajów paliw stałych.

W pracy zwrócono szczególną uwagę na opracowanie takich procedur, które umożliwiałyby analizowanie jak najszerszego spektrum lotnych związków organicznych z jak najmniejszą niepewnością uzyskanych wyników.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Wybór paliw do badań

Badania zmierzające do określenia składu emitowanych LZO w zależności od paliwa przeprowadzono, podczas testów spalania węgla kamiennego, brunatnego oraz biomasy stałej do celów energetycznych, na modelowym stanowisku do spalań.

Testy spalania wykonano dla:

- węgla kamiennego o sortymencie groszek,
- węgla brunatnego o sortymencie groszek,
- biomasy:
 - drewna sosnowego,
 - drewna bukowego,
 - zrębków drewna liściastego,
 - słomy rzepakowej,
 - słomy pszennej.

Podstawowe właściwości fizykochemiczne wytypowanych paliw oznaczono wg norm i/lub udokumentowanych procedur badawczych.

Węgiel kamienny i brunatny

- zawartość wilgoci całkowitej, wg PN-80/G-04511 pkt. 2.3.2.,
- zawartość wilgoci analitycznej, wg. PN-80/G-04511 pkt. 2.4.1.,
- zawartość popiołu, wg PN-80/G-04512/Az1, PN-ISO 1171:2002,
- zawartość części lotnych, wg PN-G-04516:1998, PN-ISO 562:2000,
- skład elementarny paliw:
 - węgiel, wg PN-G-04571:1998,
 - wodór, wg PN-G-04571:1998,
 - azot, wg PN-G-04571:1998,
 - siarka całkowita, wg PN-G-04584:2001,
 - siarka palna, wg PN-G-04584:2001,
 - siarka popiołowa, wg PN-G-04584:2001,
- ciepło spalania, wg Q/ZK/P/15/03/B:2002,
- wartość opałowa, wg Q/ZK/P/15/03/B:2002,

Biomasa stała do celów energetycznych:

- zawartość wilgoci całkowitej, wg Q/ZK/P/15/05/A:2002, DIN 51718:2002,
- zawartość wilgoci analitycznej, wg Q/ZK/P/15/05/A:2002, DIN 51718:2002,
- zawartość popiołu, wg Q/ZK/P/15/06/B:2005, DIN 51718:2002,
- zawartość części lotnych, wg Q/ZK/P/15/07/A:2002,
- skład elementarny paliw:
 - węgiel, wg Q/ZK/P/15/08/A:2002,
 - wodór, wg Q/ZK/P/15/08/A:2002,
 - azot, wg Q/ZK/P/15/08/A:2002,
 - siarka całkowita, wg Q/ZK/P/15/08/A:2002, DIN 51724:1999,
 - siarka palna, wg Q/ZK/P/15/10/A:2003,
 - siarka popiołowa, wg Q/ZK/P/15/10/A:2003,
- ciepło spalania, wg Q/ZK/P/15/03/B:2002, Q/ZK/P/15/12/A:2005, DIN 51900-2:2003,
- wartość opałową, wg Q/ZK/P/15/03/B:2002, Q/ZK/P/15/12/A:2005, DIN 51900-2:2003,

Zastosowaną symbolikę właściwości fizykochemicznych uwzględniającą stan paliwa przedstawiono w tabeli 15, a właściwości stosowanych paliw przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 15. Zestawienie symboli stosowanych w tabeli 16

Parametr paliwa	Symbol ogólny	Symbol uwzględniający stan		
		roboczy r	analityczny a	suchy i bezpopiołowy daf
Zawartość wilgoci całkowitej	W_t	W_t^r	-	-
Zawartość wilgoci analitycznej	W^a	-	W^a	-
Zawartość popiołu	A	-	A^a	-
Zawartość części lotnych	V^a	-	V^a	V^{daf}
Zawartość węgla całkowitego	C_t	-	C_t^a	-
Zawartość wodoru całkowitego	H_t	-	H_t^a	-
Zawartość azotu	N	-	N^a	-
Zawartość siarki całkowitej	S_t	-	S_t^a	-
Zawartość siarki palnej	S_c	-	S_c^a	-
Zawartość siarki popiołowej	S_A	-	S_A^a	-
Ciepło spalania	Q_s	-	Q_s^a	-
Wartość opałowa	Q_i	Q_i^r	-	-

Tabela 16. Właściwości fizykochemiczne paliw stałych

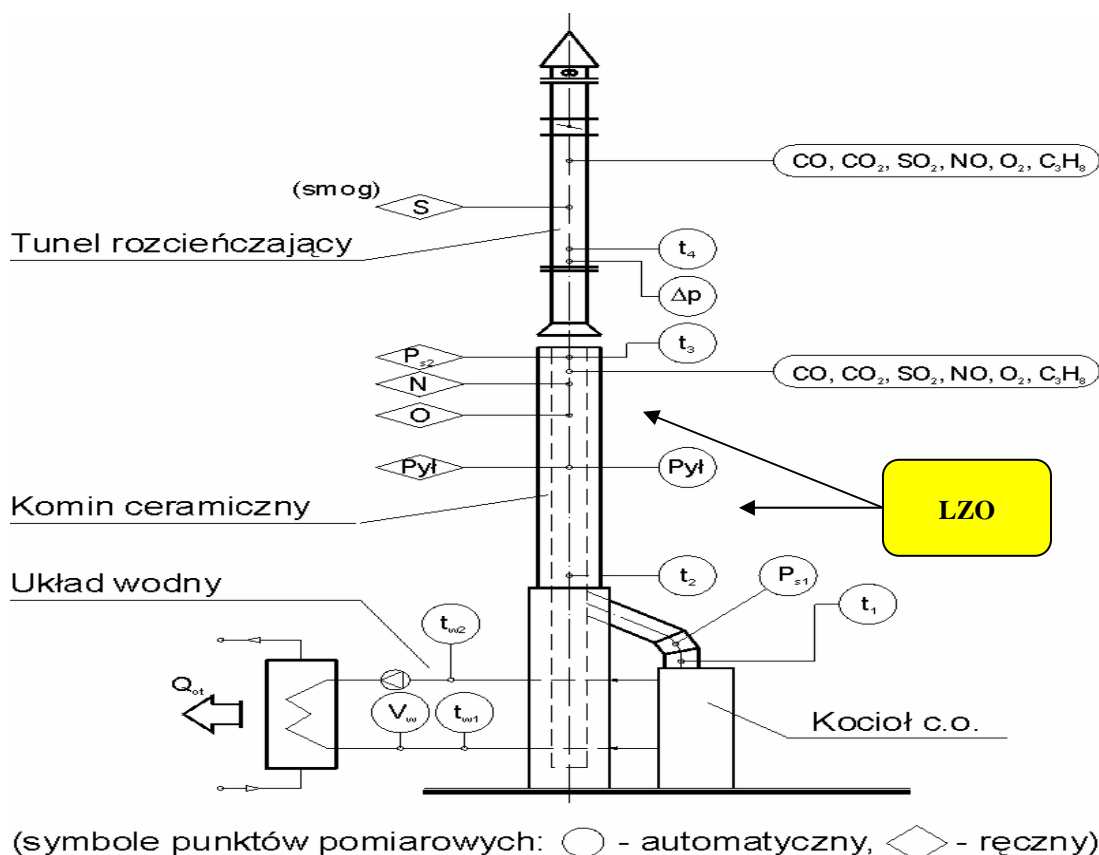
Właściwości	Symbol	Jedn.	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Biomasa stała do celów energetycznych					
					Słoma rzepakowa	Słoma pszenno-żytnia	Zrębki drewna liściastego	Drewno sosnowe	Drewno bukowe	
Analiza techniczna	Wilgoć całkowita	W_t^r	%	7,6	23,5	9,0	7,8	10,9	9,8	6,7
	Wilgoć analityczna	W^a	%	5,0	17,8	7,4	6,6	10,2	8,4	5,6
	Popiół	A^a	%	5,9	4,7	8,2	5,9	4,6	2,2	0,4
	Części lotne	V^a	%	33,4	42,10	56,1	56,8	56,3	57,5	80,17
	Części lotne	V^{daf}	%	37,5	54,32	66,5	64,9	66,1	64,3	85,29
Analiza elementarna	Węgiel	C_t^a	%	71,3	58,8	40,1	42,0	38,6	47,4	46,6
	Wodór	H_t^a	%	4,23	4,90	5,13	5,31	4,36	5,21	5,63
	Azot	N^a	%	1,24	0,78	0,78	0,95	0,89	0,03	0,18
	Siarka całkowita	S_t^a	%	0,50	1,49	0,39	0,08	0,08	0,10	0,03
	Siarka palna	S_c^a	%	0,16	1,42	0,01	0,02	0,04	0,07	0,02
	Siarka popiołowa	S_A^a	%	0,34	0,07	0,38	0,06	0,04	0,03	0,01
Ciepło spalania	Q_s^a	kJ/kg	29 026	24 915	15 945	16 640	16 732	18 242	18 078	
Wartość opałowa	Q_i^r	kJ/kg	27 038	23 566	14 488	15 232	15 338	16 704	17 861	

4.2. Opis stanowiska badawczego

Testy spalania paliw stałych przeprowadzono na modelowym stanowisku badawczym (rysunek 3) Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla [89].

W skład stanowiska wchodzi:

- piec - kocioł komorowy z ręcznym dozowaniem paliwa o mocy 30 kW,
- emitor wyposażony w instalację odbioru ciepła,
- system ciągłego pomiaru stężenia spalin (O_2 , CO_2 , CO , SO_2 , NO , C_3H_8) typu SIGAS firmy Siemens,
- system ciągłego pomiaru parametrów spalin, w tym temperatury,
- system zbierania i przetwarzania danych pomiarowych SIMATIC,
- układ do ciągłego pobierania próbek spalin w celu wyznaczenia:
 - stężenia pyłu, zanieczyszczeń organicznych (substancji smolistych), w tym benzo(a)pirenu [89],
 - stężenia lotnych związków organicznych zgodnie z pkt. 4.3.(rysunek 4) [85].

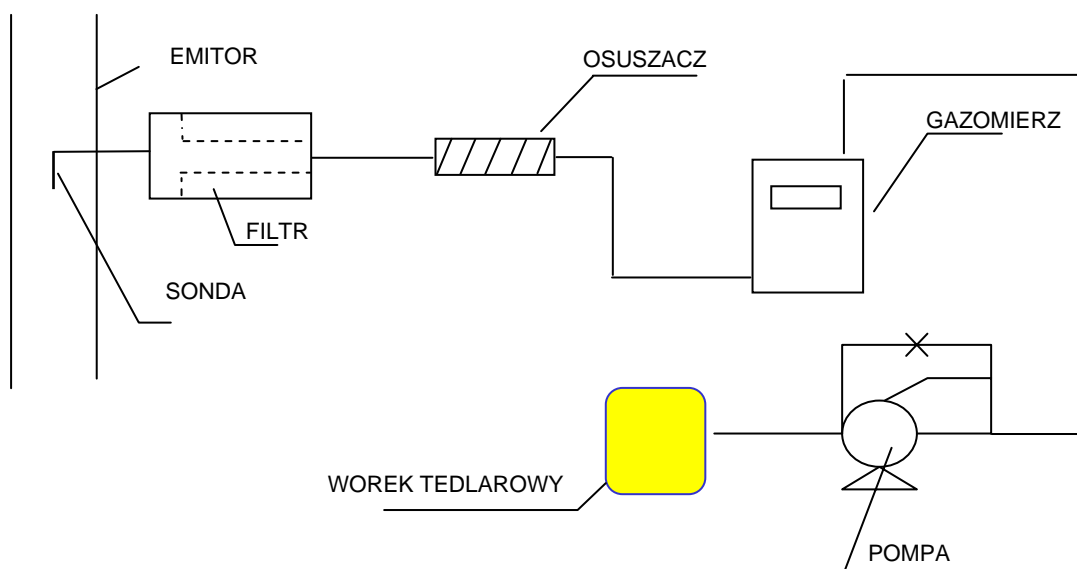


Rysunek 3. Schemat modelowego stanowiska badawczego

4.3. Układ do ciągłego pobierania próbek gazowych na stanowisku badawczym

Próbki gazowe emitowane podczas procesu spalania pobierane były za pomocą układu składającego się z umieszczonej w emitorze sondy oraz układu do pobierania próbek gazowych [85]. Ze względu na emisję pyłu powstałą podczas spalania układ ten składał się z filtra pyłowego, osuszacza oraz worków tedlarowych. Z uwagi na warunki pobierania próbek (temperatura spalin) filtr w czasie pobierania próbek ogrzewano do 120°C [89], natomiast gaz pobierano w temperaturze otoczenia. Schemat układu do pobierania próbek przedstawiono na rysunku 4.

W skład przedstawionego układu wchodzi również osuszacz zastosowany w celu wyeliminowania (stosunkowo niskiej zawartości) wody powstałej w procesie spalania paliw stałych.



Rysunek 4. Układ do pobierania próbek gazowych na stanowisku badawczym

4.4. Opracowanie metody pobierania próbek gazowych

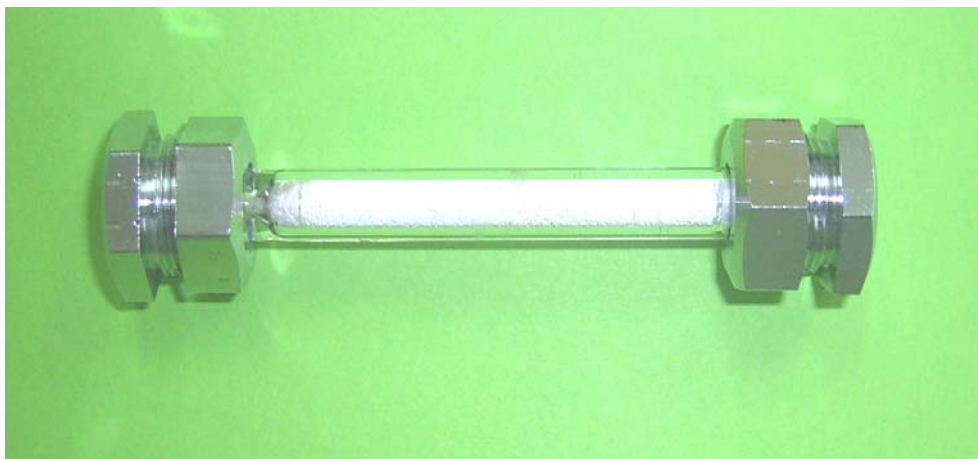
Oznaczanie mieszaniny lotnych związków organicznych wymaga specyficznych metod pobierania próbek do badań oraz zastosowania wysokoefektywnych technik analitycznych [105,116,117].

Decydującym etapem w całej procedurze oznaczania LZO, jest pobieranie próbek do badań, co zostało opisane w punkcie 2.3.1. Próbki spalin pobierane były do worków tedlarowych o pojemności 73 dm³ wykonanych z kompozycji materiału 5-cio warstwowego nylon/aluminium/polietylen firmy Laboservice. Kontakt z próbką, w celu zagwarantowania jej czystości, ma polietylen. Próbki spalin w ilości 48 dm³ pobierane były przez 4 godziny (czas trwania testu spalania) przy natężeniu przepływu spalin wynoszącym 200 cm³/min (rysunek 4). Pobierane w taki sposób do worków tedlarowych (rysunek 5) próbki spalin zostały wykorzystane do analizy lotnych związków organicznych od C₂ do C₄.



Rysunek 5. Worek tedlarowy

W przypadku pobierania próbek gazowych i analizy chromatograficznej lotnych związków organicznych od C₅ wykorzystano pobieranie próbek do szklanych rurek sorpcyjnych wypełnionych Tenaxem typu TA o długości 80 mm, średnicy zewnętrznej 5 mm, grubości ścianki 1 mm (rysunek 6) z worka tedlarowego. Rurki przed użyciem, kondycjonowane były w atmosferze helu przez 2 godziny, w temperaturze 300°C w strumieniu gazu z przepływem wynoszącym 5 cm³/min.



Rysunek 6. Rurka sorpcyjna

Próbki spalin z worka tedlarowego do rurek sorpcyjnych pobierane były w ilości 100 cm^3 , 60 cm^3 i 20 cm^3 z natężeniem przepływu wynoszącym $20\text{ cm}^3/\text{min}$.

W celu wyeliminowania ewentualnego przebicia pojemności adsorpcyjnej sorbentu we wstępnych badaniach zastosowano szeregowe połączenie dwóch rurek sorpcyjnych (rysunek 7), których zawartość analizowano następnie oddzielnie za pomocą chromatografii gazowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że przy ilości pobranej próbki wynoszącej 100 cm^3 i 60 cm^3 następuje przebicie pojemności adsorpcyjnej sorbentu (stwierdzono obecność oznaczanych związków w drugiej rurce). Przy ilości wynoszącej 20 cm^3 badania wykazały brak jakichkolwiek zaadsorbowanych związków w drugiej rurce, dlatego też do dalszych badań adsorbowano 20 cm^3 próbki do jednej rurki. Do pobierania próbek wykorzystano pompkę kieszonkową firmy SKC INC.



Rysunek 7. Adsorpcja próbki gazowej (spalin) z worka tedlarowego w rurce sorpcyjnej

4.5. Warunki analizy chromatograficznej

4.5.1. Metoda GC

Próbki analizowane były przy wykorzystaniu chromatografii gazowej [193,194]. Zastosowano sposób analizy z podziałem na grupę lotnych związków organicznych C₂ do C₄ oraz od C₅.

Lotne związki organiczne od C₂ do C₄

Do analizy lotnych związków organicznych C₂ ÷ C₄ wykorzystano chromatograf gazowy firmy Varian model CP-3800 wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Zastosowano kolumnę kapilarną CP Sil 5 CB o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 µm (Chrompack).

Opracowano następujące warunki analizy:

- temperatura kolumny przez 9 minut wynosiła 45°C, a następnie rosła do 160°C z szybkością 8°C/min do temperatury 90°C i kolejno 20°C/min do temperatury 160°C ,
- temperatura dozownika wynosiła 160°C,
- temperatura detektora wynosiła 200°C.

Analizy przeprowadzono stosując następujące strumienie gazów doprowadzanych do detektora:

- gaz nośny (hel) - 29 cm³/min
- powietrze – 300 cm³/min
- wodór – 30 cm³/min

Do analizy wykorzystano gazy techniczne o czystości 5.0 (99,999%) firmy Linde-Gaz Polska.

Analizę ilościową przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania firmy Varian „Star Chromatography Workstotal”.

Lotne związki organiczne od C₅

Do analizy lotnych związków organicznych od C₅ wykorzystano chromatograf gazowy firmy CE Instruments model GC 8000 Top, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny oraz kolumnę kapilarną DB 624 o długości 30 m,

średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 μm (firmy J&W) charakteryzującą się dobrą rozdzielczością oznaczanych związków oraz w desorber termiczny wykonany w Katedrze Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej,

Opracowano wstępne warunki analizy:

- temperatura kolumny przez 1 minutę wynosiła 60°C, a następnie rosła do 180°C z szybkością 5°C/min,
- temperatura detektora wynosiła 200°C,
- desorber termiczny pracował w następujących warunkach:
 - temperatura komory desorbera wynosiła 280°C,
 - temperatura zaworu sześciodrożnego wynosiła 30°C,
 - czas desorpcji wynosił 60 s

Rurkę sorpcyjną do desorpcji umieszczano w komorze desorbera termicznego w taki sposób, aby kierunek przepływu gazu nośnego był przeciwny do kierunku pobierania próbek spalin do rurek.

Analiza z wykorzystaniem opisanego powyżej programu temperaturowego nie umożliwiała rozdzielania wszystkich substancji wzorcowych. Rozdzielenie pentanu i 2-metylopentanu było niecałkowite. Dlatego też opracowano drugi program temperaturowy, bardziej odpowiedni do rozdzielania wszystkich oznaczanych lotnych związków organicznych.

Opracowane ostateczne warunki analizy:

- temperatura kolumny przez 1 minutę wynosiła 40°C, a następnie rosła do 180°C z szybkością 5°C/min,
- temperatura detektora wynosiła 200°C,
- desorber termiczny pracował w podanych poniżej warunkach:
 - temperatura komory desorbera wynosiła 280°C,
 - temperatura zaworu sześciodrożnego wynosiła 30°C,
 - czas desorpcji wynosił 60 s

Próbki naniesione na rurkę sorpcyjną wprowadzono do kolumny w dwóch podstawowych krokach:

- desorpcja z rurki sorpcyjnej i sorpcja w pułapce
- desorpcja z pułapki i dozowanie do kolumny chromatograficznej.

W pierwszym kroku anality ulegają desorpcji termicznej z rurki sorpcyjnej i w strumieniu gazu dodatkowego są przenoszone do pułapki gdzie są wychwytywane. W drugim kroku w trakcie ogrzewania pułapki uwolnione anality są przenoszone w strumieniu gazu nośnego bezpośrednio do kolumny chromatograficznej.

Analizy przeprowadzono stosując następujące strumienie gazów doprowadzanych do detektora:

- gaz nośny (hel) - 40 cm³/min
- powietrze - 300 cm³/min
- wodór – 30 cm³/min

Do analizy wykorzystano gazy techniczne o czystości 5.0 (99,999%) firmy Linde-Gaz Polska.

Analizę ilościową przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania firmy CE Instruments „Chrom Card for Windows”.

4.5.2. Metoda GC-MS

Do analizy lotnych związków organicznych wykorzystano chromatograf gazowy model Clarus 500 firmy Perkin-Elmer wyposażony w detektor masowy kwadropulowy oraz kolumnę kapilarną DB 624 o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm, firmy J&W.

Zastosowane warunki pracy układu GC-MS były następujące:

- temperatura kolumny przez 1 minutę wynosiła 40°C, a następnie rosła do 180°C z szybkością 5°C/min,
- temperatura linii transferowej 250°C,
- temperatura źródła jonów 150° C
- energia jonizacji 70 eV

4.6. Dobór materiałów odniesienia – mieszanin wzorcowych

W analizie ilościowej jednym z ważnych elementów jest dobór materiałów odniesienia – mieszanin wzorcowych. W tym celu wykorzystano mieszaniny wzorcowe firmy Linde-Gaz Polska, zawierające wszystkie badane związki o stężeniu przedstawionym w tabelach 17 i 18.

Tabela 17. Skład materiałów odniesienia – mieszanin wzorcowych związków od C₂ do C₄

Oznaczany związek	Materiał odniesienia I	Materiał odniesienia II	Materiał odniesienia III	Materiał odniesienia IV
	Stężenie, [mg/m ³]			
etylen	5,00 ± 5%	50,00 ± 2%	100,00 ± 2%	200,00 ± 2%
etan	5,00 ± 5%	50,00 ± 2%	100,00 ± 2%	200,00 ± 2%
propylen	5,00 ± 5%	50,00 ± 2%	100,00 ± 2%	200,00 ± 2%
propan	5,00 ± 5%	50,00 ± 2%	100,00 ± 2%	200,00 ± 2%
butan	5,00 ± 5%	50,00 ± 2%	100,00 ± 2%	200,00 ± 2%

Tabela 18. Skład materiałów odniesienia – mieszanin wzorcowych związków od C₅

Oznaczany związek	Materiał odniesienia V	Materiał odniesienia VI	Materiał odniesienia VII	Materiał odniesienia VIII	Materiał odniesienia IX
	Stężenie, [µg/m ³]				
pentan	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
2-metylopentan	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
heksan	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
cykloheksan	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
benzen	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
heptan	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
toluen	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
oktan	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%

cd. Tabela 18. Skład materiałów odniesienia – mieszanin wzorcowych związków od C₅

Oznaczany związek	Materiał odniesienia V	Materiał odniesienia VI	Materiał odniesienia VII	Materiał odniesienia VIII	Materiał odniesienia IX
	Stężenie, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				
m-ksylen	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
p-ksylen	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
nonan	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
o-ksylen	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
propylobenzen	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
1,3,5-trimetylobenzen	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
dekan	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%
1,2,4-trimetylobenzen	1,00 ± 5%	10,00 ± 5%	50,00 ± 2%	150,00 ± 2%	300,00 ± 2%

4.7. Analiza jakościowa lotnych związków organicznych

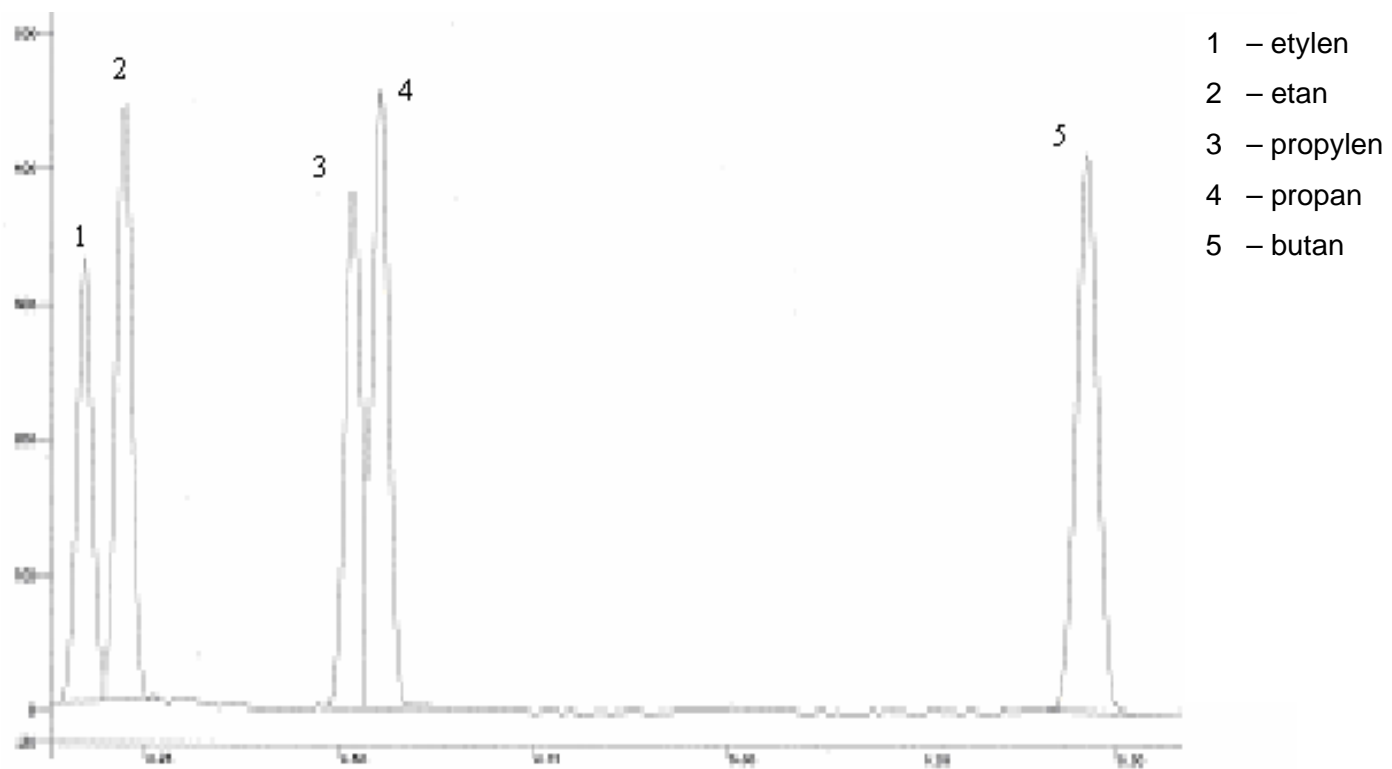
Analizę jakościową wykonano dwoma sposobami. W pierwszym wykorzystano położenie pików chromatograficznych poszczególnych substancji i wyznaczenie ich czasów retencji. Drugi sposób polegał na identyfikacji składników mieszanin inną techniką analityczną – chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas [195,196].

4.7.1. Metoda GC - pomiar czasów retencji

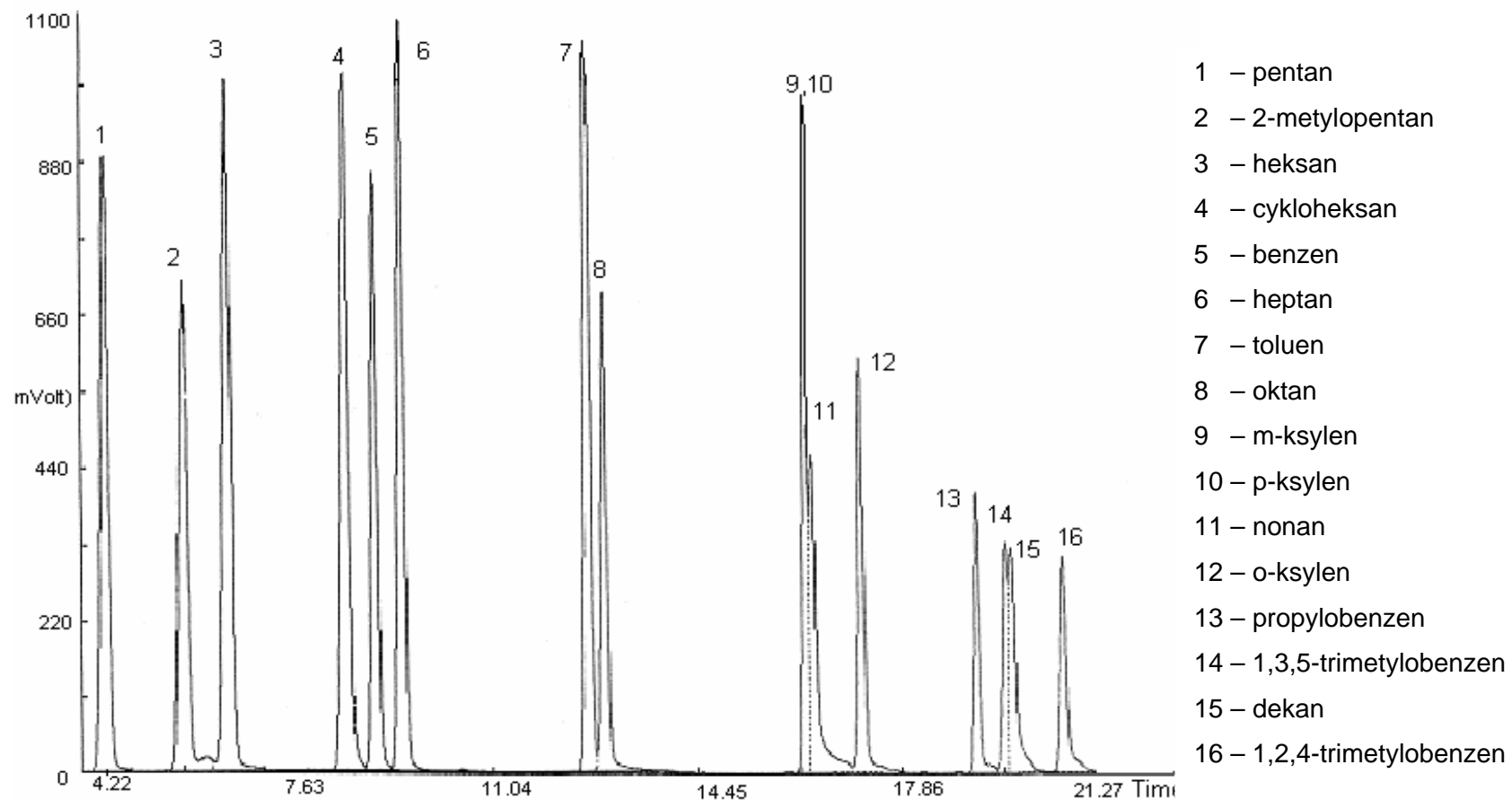
Przed przystąpieniem do badań składu spalin, w ustalonych warunkach pracy chromatografów (punkt 4.5.1.) dotyczących oznaczania lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ oraz od C₅ do kolumny wprowadzano materiał odniesienia i przeprowadzono jego analizę. Wykorzystując otrzymane chromatogramy (rysunek 8 i 9) zmierzono czasy retencji wszystkich składników materiału odniesienia (tabela 19). Podane czasy retencji są średnimi 10 pomiarów.

Tabela 19. Średnie czasy retencji wyznaczonych lotnych związków organicznych

Oznaczany związek	Wzór	Średni czas retencji dla n=10, [min]	Błąd pomiaru [min]
etylen	C_2H_4	4,17	0,01
etan	C_2H_6	4,23	0,01
propylen	C_3H_6	4,45	0,00
propan	C_3H_8	4,55	0,01
butan	C_4H_{10}	5,46	0,00
pentan	C_5H_{12}	4,22	0,00
2-metylopentan	$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	5,52	0,01
heksan	C_6H_{14}	6,24	0,01
cykloheksan	C_6H_{12}	7,74	0,02
benzen	C_6H_6	8,71	0,02
heptan	C_7H_{16}	9,12	0,01
toluen	$C_6H_5CH_3$	12,33	0,02
oktan	C_8H_{18}	12,64	0,01
(m+p)-ksylen	$CH_3C_6H_4CH_3$	16,08	0,02
nonan	C_9H_{20}	16,24	0,01
o-ksylen	$CH_3C_6H_4CH_3$	17,06	0,01
propylobenzen	$C_6H_5C_3H_7$	19,16	0,01
1,3,5-trimetylobenzen	$(CH_3)_3C_6H_3$	19,65	0,03
dekan	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	19,67	0,02
1,2,4-trimetylobenzen	$(CH_3)_3C_6H_3$	20,71	0,02



Rysunek 8. Chromatogram materiału odniesienia od C₂ do C₄



Rysunek 9. Chromatogram materiału odniesienia od C₅

4.7.2. Metoda GC-MS - identyfikacja widm masowych

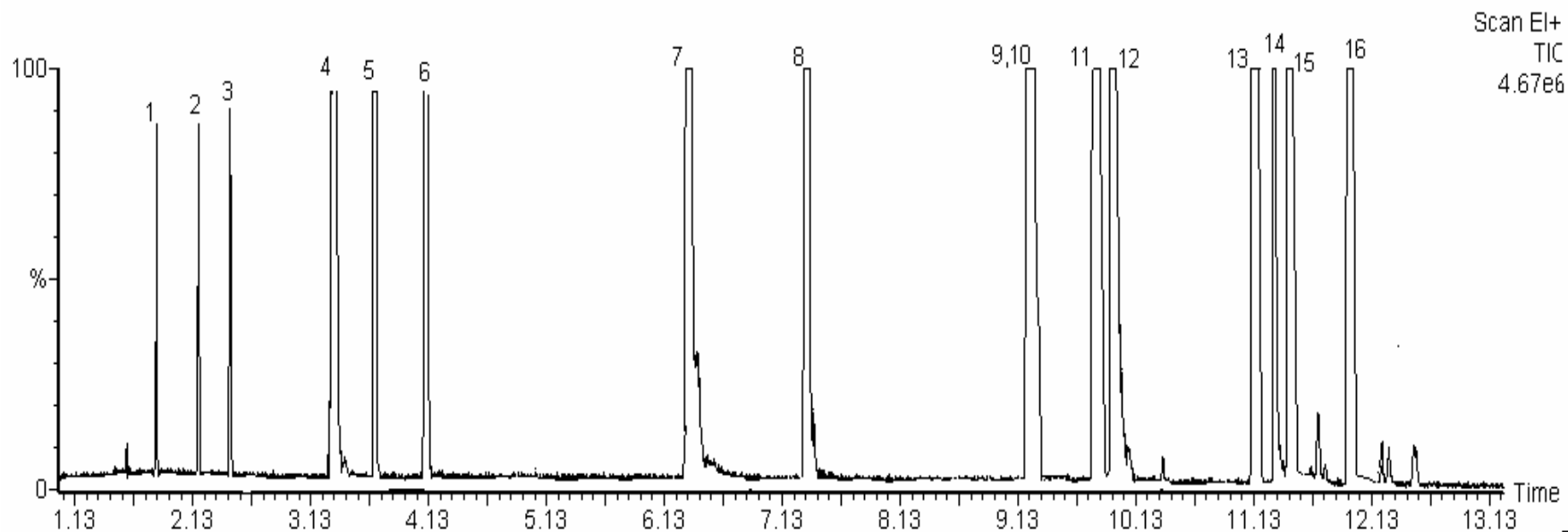
Analizę jakościową rozdzielonych w kolumnie składników mieszanin przeprowadzano identyfikując je metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas w ustalonych warunkach pracy (punkt 4.5.2.). Metoda ta polegała na pobieraniu próbek lotnych związków organicznych na Tenax TA, desorpcji rozpuszczalnikowej disiarczkiem węgla i analizie przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas.

Analizie poddano próbki pobranych lotnych związków organicznych emitowanych w procesie spalania węgla kamiennego, brunatnego i biomasy stałej do celów energetycznych. Wykonano także identyfikację składników mieszanin wzorcowych.

Ostateczną analizę jakościową, wykonano poprzez jednoznaczne porównanie widm masowych mieszaniny wzorcowej (tabela 20) z widmami masowymi składników analizowanej próbki. Otrzymane wyniki wskazują na obecność w badanych próbkach lotnych związków organicznych oraz fenolu i jego pochodnych (o-krezol, dimetylofenole, trimetylofenole) jak również wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (naftalen, acenaftylen). Na rysunku 10 przedstawiono przykładowy chromatogram mieszaniny wzorcowej lotnych związków organicznych od C₅, a na rysunku 11 przykładowy chromatogram zidentyfikowanych lotnych związków organicznych od C₅ powstałych w procesie spalania węgla kamiennego.

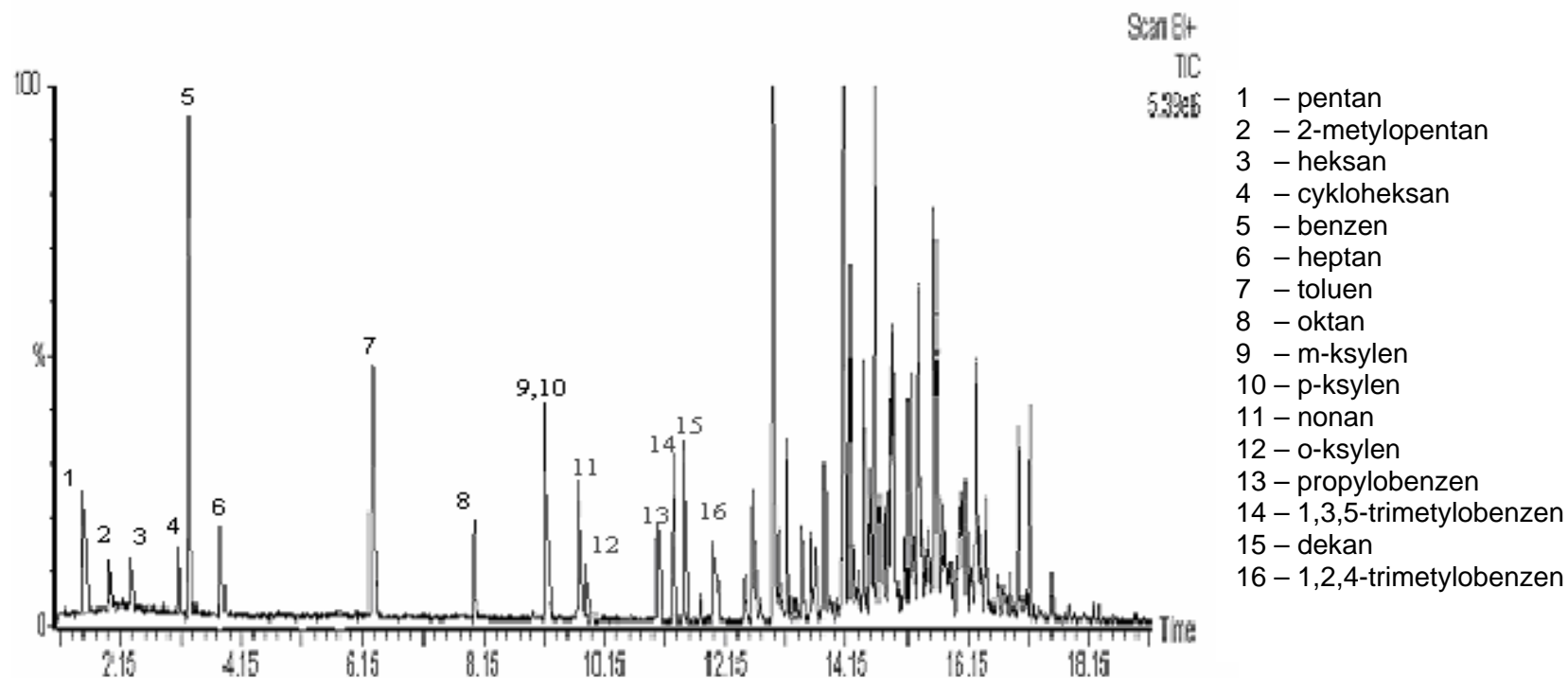
Tabela 20. Skład materiału odniesienia do identyfikacji składników mieszanin metodą GC-MS

Oznaczany związek	Jon molekularny
pentan	72
2-metylopentan	86
heksan	86
cykloheksan	84
benzen	78
heptan	100
toluen	92
oktan	114
(m+p)-ksylen	106
nonan	128
o-ksylen	106
propylobenzen	120
1,3,5-trimetylobenzen	120
dekan	142
1,2,4-trimetylobenzen	120



Rysunek 10. Chromatogram materiału odniesienia lotnych związków organicznych od C₅ – metoda GC-MS

- | | |
|--------------------|----------------------------|
| 1 – pentan | 9 – m-ksylen |
| 2 – 2-metylopentan | 10 – p-ksylen |
| 3 – heksan | 11 – nonan |
| 4 – cykloheksan | 12 – o-ksylen |
| 5 – benzen | 13 – propylobenzen |
| 6 – heptan | 14 – 1,3,5-trimetylobenzen |
| 7 – toluen | 15 – dekan |
| 8 – oktan | 16 – 1,2,4-trimetylobenzen |



Rysunek 11. Chromatogram lotnych związków organicznych emitowanych w procesie spalania węgla kamiennego – metoda GC-MS.

4.8. Analiza ilościowa lotnych związków organicznych

W przypadku chromatografii gazowej do oznaczeń ilościowych stosuje się następujące metody [193,195]:

- normalizacji wewnętrznej, w przypadku gdy wszystkie piki są zidentyfikowane i wszystkie składniki próbki ulegają rozdzielaniu w kolumnie chromatograficznej,
- wzorca wewnętrznego, stosowana bardzo często do oznaczania cieczy i ciał stałych nawet w przypadku gdy nie wszystkie piki są zidentyfikowane i rozdzielone
- dodatku substancji oznaczanej, jest to odmiana metody wzorca wewnętrznego. W metodzie tej do analizowanej próbki dodawana jest znana ilość analizowanej substancji.
- wzorca zewnętrznego, przydatna do analizy gazów, cieczy i ciał stałych, także w przypadku gdy nie wszystkie piki uległy rozdzielaniu i nie są zidentyfikowane.

W przypadku oznaczania lotnych związków organicznych najlepsza okazała się metoda wzorca zewnętrznego.

4.8.1. Wyznaczenie współczynników kalibracji

Na podstawie chromatogramów wzorcowych wyznaczono współczynniki kalibracji K_{in} (dla $n=10$) dla wszystkich składników materiałów odniesienia, które obliczono wg wzoru (1).

$$K_{in} = \frac{c_{iw}}{P_{iw}} \quad (1)$$

gdzie :

- K_{in} - współczynnik kalibracji dla i-tego związku materiału odniesienia dla n-tego dozowania, mg/m³ / u.j.p (C₂ – C₄), µg/m³ / u.j.p (>C₅)
- c_{iw} - stężenie i-tego związku w materiale odniesienia, mg/m³ (C₂ – C₄), µg/m³ (>C₅)

P_{iw} - powierzchnia piku chromatograficznego i-tego związku materiału odniesienia, u.j.p

u.j.p - umowna jednostka powierzchni

Na podstawie serii dozowań wyznaczono średnie wartości współczynników kalibracyjnych dla wszystkich składników materiałów odniesienia i obliczono niepewność pomiaru, a wyniki przedstawiono w tabeli 21 i 22.

Tabela 21. Współczynniki kalibracji materiałów odniesienia związków od C₂ do C₄

Oznaczany związek	Materiał odniesienia I	Materiał odniesienia II	Materiał odniesienia III	Materiał odniesienia IV	Niepewność pomiaru [mg/m ³ /u.j.p]
	Średnie współczynniki kalibracji K_{in} dla n=10 [mg/m ³ /u.j.p]				
etylen	0,03	0,03	0,03	0,04	0,01
etan	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00
propylen	0,04	0,04	0,04	0,03	0,01
propan	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00
butan	0,06	0,06	0,05	0,06	0,01

Tabela 22. Współczynniki kalibracji materiałów odniesienia związków od C₅

Oznaczany związek	Materiał odniesienia V	Materiał odniesienia VI	Materiał odniesienia VII	Materiał odniesienia VIII	Materiał odniesienia IX	Niepewność pomiaru [µg/m ³ /u.j.p]
	Średnie współczynniki kalibracji K_{in} dla n=10 [µg/m ³ /u.j.p]					
pentan	0,4 x10 ⁻⁵	0,3 x10 ⁻⁵	0,3 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
2-metylopentan	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,0 x10 ⁻⁵
heksan	0,5 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,5 x10 ⁻⁵	0,5 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
cykloheksan	0,4 x10 ⁻⁵	0,3 x10 ⁻⁵	0,3 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
benzen	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,0 x10 ⁻⁵
heptan	0,7 x10 ⁻⁵	0,7 x10 ⁻⁵	0,7 x10 ⁻⁵	0,7 x10 ⁻⁵	0,7 x10 ⁻⁵	0,0 x10 ⁻⁵
toluen	0,5 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,4 x10 ⁻⁵	0,5 x10 ⁻⁵	0,5 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
oktan	0,8 x10 ⁻⁵	0,8 x10 ⁻⁵	0,8 x10 ⁻⁵	0,8 x10 ⁻⁵	0,8 x10 ⁻⁵	0,0 x10 ⁻⁵
(m+p)-ksylen	0,7 x10 ⁻⁵	0,8 x10 ⁻⁵	0,8 x10 ⁻⁵	0,7 x10 ⁻⁵	0,7 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
nonan	2,5 x10 ⁻⁵	2,4 x10 ⁻⁵	2,4 x10 ⁻⁵	2,5 x10 ⁻⁵	2,5 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
o-ksylen	5,2 x10 ⁻⁵	5,1 x10 ⁻⁵	5,2 x10 ⁻⁵	5,1 x10 ⁻⁵	5,1 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
propylobenzen	14,0 x10 ⁻⁵	14,1 x10 ⁻⁵	14,0 x10 ⁻⁵	13,9 x10 ⁻⁵	13,9 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
1,3,5-trimetylobenzen	29,3 x10 ⁻⁵	29,4 x10 ⁻⁵	29,4 x10 ⁻⁵	29,3 x10 ⁻⁵	29,3 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵
dekan	19,3 x10 ⁻⁵	19,3 x10 ⁻⁵	19,3 x10 ⁻⁵	19,3 x10 ⁻⁵	19,3 x10 ⁻⁵	0,0 x10 ⁻⁵
1,2,4-trimetylobenzen	24,5 x10 ⁻⁵	24,4 x10 ⁻⁵	24,5 x10 ⁻⁵	24,5 x10 ⁻⁵	24,5 x10 ⁻⁵	0,1 x10 ⁻⁵

4.8.2. Oznaczanie ilościowe lotnych związków organicznych

Oznaczanie ilościowe lotnych związków organicznych emitowanych w procesie spalania paliw stałych wykonano wykorzystując warunki analizy chromatograficznej opisane w punkcie 4.5.1.

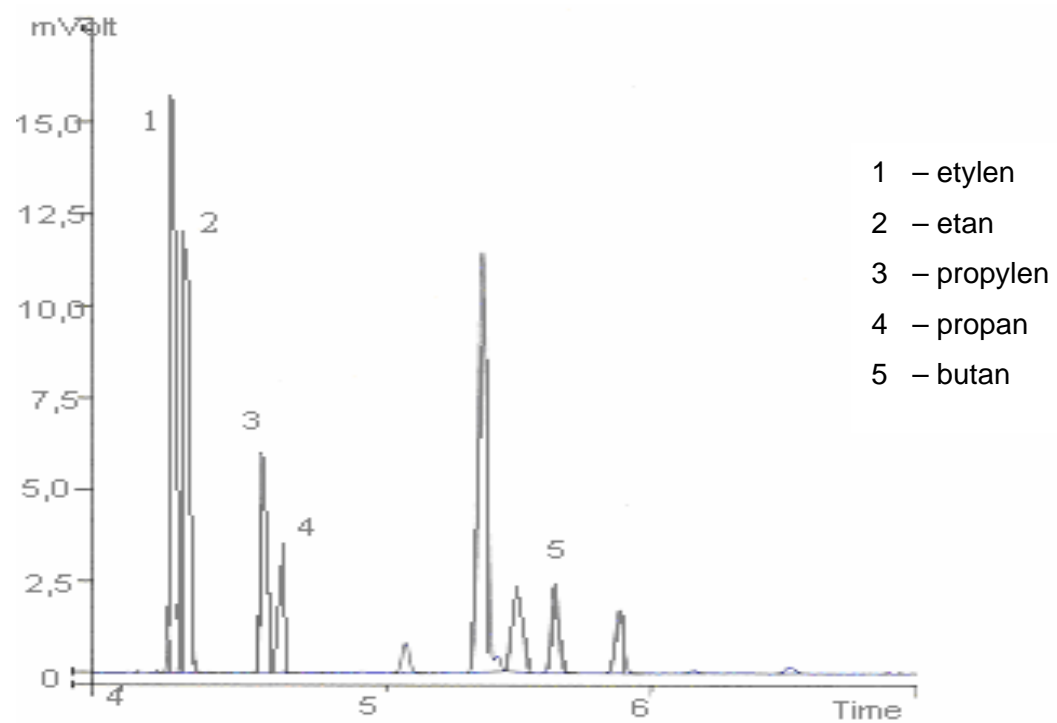
Na podstawie serii analiz stężenie poszczególnych składników w badanej próbce obliczano wg wzoru (2).

$$x_i = K_{in} \times P_i \quad (2)$$

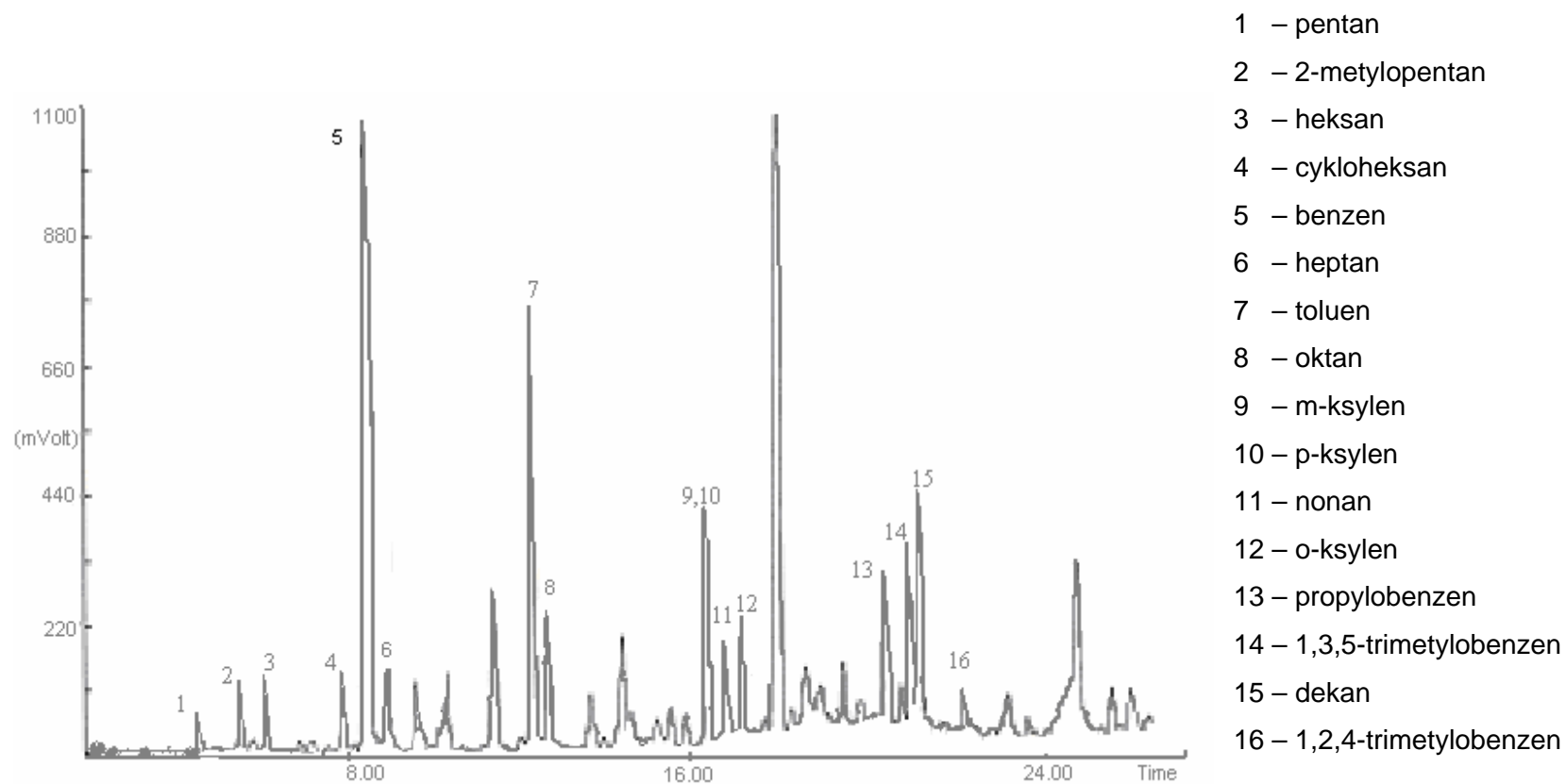
gdzie :

- x_i - stężenie i-tego związku w badanej próbce gazu, mg/m^3 ($\text{C}_2 - \text{C}_4$),
 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($>\text{C}_5$)
- K_{in} - współczynnik kalibracji dla i-tego związku materiału odniesienia
obliczony wg wzoru 3, $\text{mg}/\text{m}^3 / \text{u.j.p}$ ($\text{C}_2 - \text{C}_4$), $\mu\text{g}/\text{m}^3 / \text{u.j.p}$ ($>\text{C}_5$)
- P_i - powierzchnia piku chromatograficznego i-tego związku w badanej
próbce, u.j.p.

Wyznaczone stężenia lotnych związków organicznych od C_2 do C_4 oraz lotnych związków organicznych od C_5 emitowanych w procesie spalania paliw stałych przedstawiono w rozdziale 4.9.8. Przykładowy chromatogram zidentyfikowanych lotnych związków organicznych od C_2 do C_4 powstałych w procesie spalania węgla kamiennego przedstawiono na rysunku 12, a lotnych związków organicznych powyżej C_5 na rysunku 13.



Rysunek 12. Chromatogram lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania węgla kamiennego



Rysunek 13. Chromatogram lotnych związków organicznych od C₅ powstałych podczas spalania węgla kamiennego

4.8.3. Porównanie metod oznaczania ilościowego lotnych związków organicznych

Porównanie przeprowadzono stosując analizę za pomocą zwykłej chromatografii gazowej (punkt 4.5.1.) i analizę za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (punkt 4.5.2.). Oznaczanie ilościowe w obu przypadkach wykonano metodą wzorca zewnętrznego opisaną w punktach 4.8.1. i 4.8.2., wykorzystując wzory 1 i 2. Przykładowe wyniki otrzymane dla próbki pochodzącej ze spalania węgla kamiennego przedstawiono w tabeli 23.

Różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi dwoma metodami nie były duże i nie przekraczały 2%. Podobne wyniki otrzymano dla wszystkich pozostałych paliw stałych.

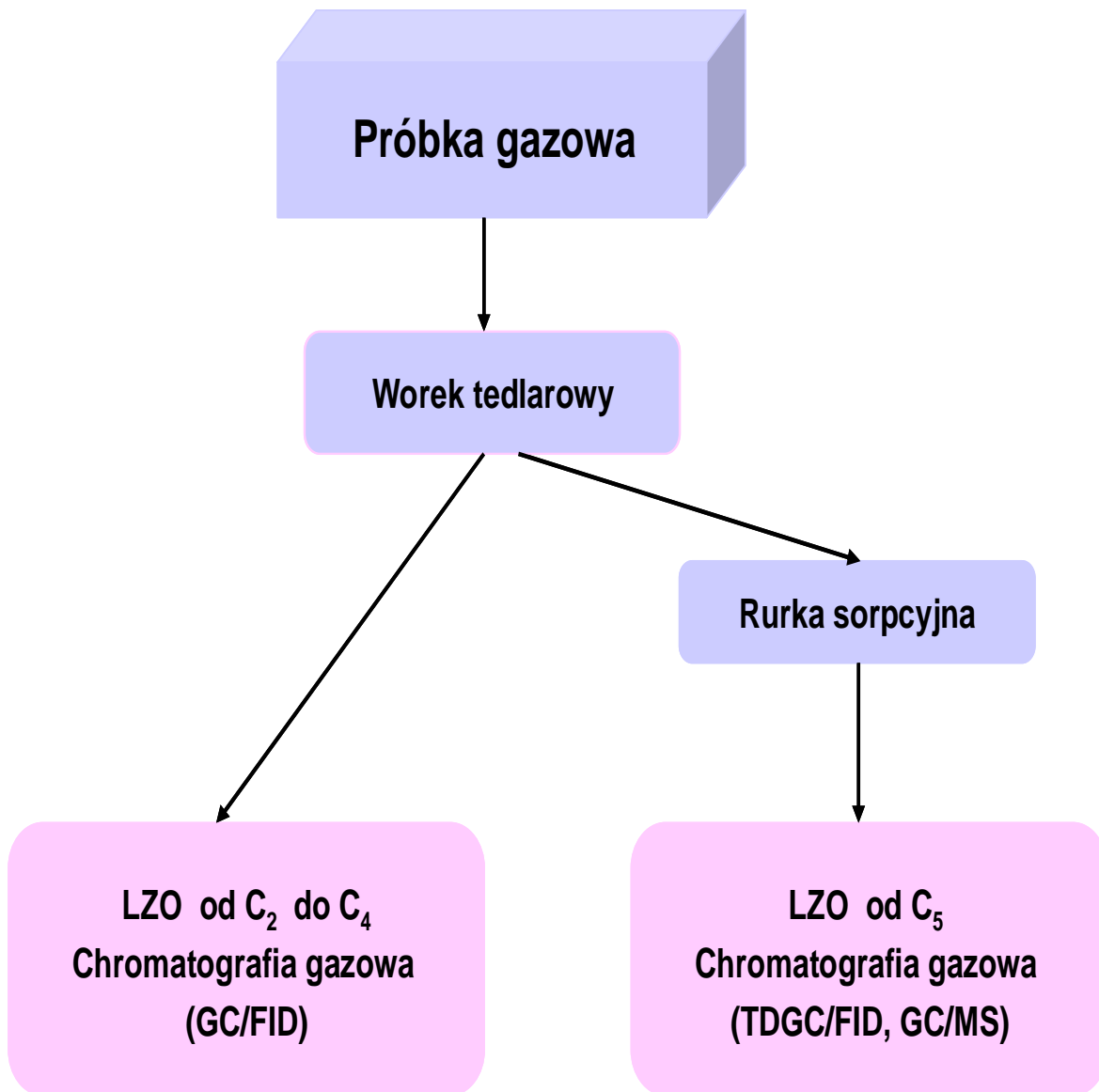
Tabela 23. Porównanie wyników oznaczania stężenia lotnych związków organicznych emitowanych podczas spalania węgla kamiennego

Oznaczany związek	Metoda GC	Metoda GC-MS	Różnica
	Stężenie, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		%
pentan	17,62	17,45	0,96
2-metylopentan	15,44	15,60	1,02
heksan	12,80	12,73	0,55
cykloheksan	12,32	12,18	1,15
benzen	176,04	176,48	0,25
heptan	16,80	16,73	0,41
toluen	93,92	93,69	0,24
oktan	31,53	31,35	0,56
(m+p)-ksylen	75,12	75,23	0,14
nonan	25,31	24,98	1,32
o-ksylen	8,62	8,57	0,58
propylobenzen	17,58	17,59	0,06
1,3,5-trimetylobenzen	20,31	20,14	0,84
dekan	25,71	25,60	0,31
1,2,4-trimetylobenzen	15,73	15,67	0,38

Reasumując, w celu określenia składu emitowanych lotnych związków organicznych w zależności od spalanego paliwa do badań wytypowano paliwa stałe takie jak: węgiel kamienny i brunatny oraz biomasę stałą (drewno sosnowe i bukowe, zrębki drewna liściastego oraz słomę rzepakową i pszenno-żytnią) określając ich właściwości fizykochemiczne (tabela 16). Przeprowadzono testy spalania na modelowym stanowisku badawczym opisanym w punkcie 4.2. pobierając próbki do worków tedlarowych oraz z worka tedlarowego do szklanych rurek sorpcyjnych zgodnie z punktem 4.3. i 4.4. Opracowano metodę oznaczenia chromatograficznego wytypowanych lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ oraz związków od C₅ opisując ją w punkcie 4.5. Dobrano odpowiednio do poziomu stężeń materiały odniesienia (punkt 4.6).

Przeprowadzono analizę jakościową poprzez pomiar czasów retencji składników mieszanin wzorcowych (punkt 4.7.1, tabela 19) oraz przez wykorzystanie metody chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (punkt 4.7.2, tabela 20). Opracowano metodę ilościowego oznaczania wytypowanych związków poprzez wyznaczenie współczynników kalibracji każdego związku w różnych materiałach odniesienia (tabela 21 i 22) oraz analizę ilościową tych związków zgodnie z punktem 4.8.2. Otrzymane wyniki stężenia lotnych związków organicznych w zależności od paliwa przedstawiono w rozdziale 4.9.8. Największą zawartością LZO charakteryzowały się spaliny pobrane podczas spalania węgla kamiennego, a najmniejszą zrębki drewna liściastego. Bez względu na rodzaj paliwa wśród wytypowanych LZO od C₂ do C₄ w największej ilości obecny był etylen, a wśród wytypowanych LZO od C₅ benzen. Szczegółowe porównanie otrzymanych wyników zostanie przeprowadzone w punkcie 4.11. W celu sprawdzenia skuteczności oznaczania ilościowego LZO tą opracowaną metodę GC porównano z metodą GC-MS. Metoda GC-MS jako metoda czuła pozwala na dokładne mierzenie stężenia związków w mieszaninie, jak również umożliwia identyfikację struktury chemicznej tych związków. Wykrywalność i czułość metody GC-MS jest porównywalna z metodą GC-FID. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 23 i świadczą one o poprawności metody GC. Różnica pomiędzy wynikami otrzymanymi dwiema metodami nie przekracza 2%.

Schemat opracowanej procedury oznaczania lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat procedury oznaczania lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych

4.9. Walidacja procedury analitycznej

Walidacja procedury analitycznej [197,198] służy sprawdzeniu, że dane postępowanie analityczne prowadzi do uzyskania poprawnych wyników analizy.

Celem uzyskania wiarygodnych wyników walidacji:

- zastosowano substancje porównawcze (materiały odniesienia) o odpowiedniej, znanej czystości i znanym składzie (certyfikowane) [199],
- zastosowano sprawdzoną aparaturę,
- badania wykonano przez personel o odpowiednich kwalifikacjach,
- udokumentowano każdy etap procesu walidacyjnego.

Podczas procesu walidacji procedury analitycznej brano pod uwagę następujące parametry [200]:

- specyficzność/selektywność
- precyzję (powtarzalność i odtwarzalność)
- dokładność i poprawność
- zakres metody
- liniowość
- granicę wykrywalności
- granicę oznaczalności.

4.9.1. Specyficzność/selektywność

Specyficzność to zdolność metody do rozróżniania i oznaczania składnika lub grupy składników w złożonej mieszaninie [201]. Specyficzność uzyskano wybierając opisaną w pkt. 4.5.1 metodę analizy chromatograficznej związków organicznych od C₂ do C₄ oraz związków powyżej C₅.

4.9.2. Precyzja

Wielkość ta charakteryzuje rozrzut uzyskanych wyników oznaczeń wokół wartości średniej. Najczęściej miarą precyzji jest odchylenie standardowe (s) lub względne odchylenie standardowe (RSD). Obejmuje ona dwa pojęcia: powtarzalności i odtwarzalności.

Powtarzalność wyraża precyzję oznaczeń wykonanych w krótkim odstępie czasu, przez tego samego analityka i w tych samych warunkach (te same odczynniki, ten sam sprzęt) i związana jest z pojęciem odchylenia standardowego. Należy w tym celu wykonać minimum 6 powtórzeń dla stężeń materiałów odniesienia w zakresie metody.

Zgodnie z zaleceniami EUROCHEM [202] przeprowadzono 10 oznaczeń każdej mieszaniny wzorcowej – materiału odniesienia, wyliczając stężenie poszczególnych składników wg wzoru 4. Jako współczynnik kalibracji przyjęto obliczony średni współczynnik kalibracji dla $n=10$ (tabela 21 i 22).

Na podstawie uzyskanych wyników wyliczono:

- wartość średnią wg wzoru 3:

$$x_{\text{śr}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3)$$

gdzie: n - liczba pomiarów

- odchylenie standardowe powtarzalności wg wzoru 4:

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{śr}})^2}{n-1}} \quad (4)$$

- granicę powtarzalności wg wzoru 5:

$$r_i = 2,8s_i \quad (5)$$

- współczynnik zmienności wg wzoru 6:

$$CV = RSD \cdot 100\% \quad (6)$$

gdzie: $RSD = \frac{s_i}{x_{\text{śr}}}$ względne odchylenie standardowe.

Przykładowe wyniki otrzymane dla materiału odniesienia zawierającego etylen i materiału odniesienia zawierającego benzen przedstawiono w tabelach 24 i 25.

Podobne wyniki otrzymano dla wszystkich pozostałych oznaczanych związków, a zbiorcze wyniki dla wszystkich związków w materiałach odniesienia przedstawiono w tabelach od 26 do 34. W celu oceny otrzymanych wyników przyjęto kryterium wielkości współczynnika zmienności, który nie powinien przekroczyć wartości 3%. Analiza otrzymanych wyników potwierdza ich zgodność z założeniem.

Tabela 24. Precyzja oznaczania etylenu

Wyniki		Materiał odniesienia I	Materiał odniesienia II	Materiał odniesienia III	Materiał odniesienia IV
Stężenie etylenu, [mg/m ³]	1	4,93	50,55	101,80	201,50
	2	5,13	50,67	99,87	199,92
	3	5,10	50,43	102,01	202,01
	4	4,97	49,83	102,11	202,11
	5	5,14	50,51	98,87	198,87
	6	5,07	50,35	100,92	200,92
	7	4,89	49,87	98,97	198,97
	8	5,02	50,25	98,76	199,25
	9	4,89	50,05	101,56	201,56
	10	5,08	50,11	101,35	201,35
Średnia, [mg/m ³]	$x_{\bar{s}r}$	5,02	50,26	100,62	200,65
Odchylenie standardowe, [mg/m ³]	s_i	0,0962	0,2897	1,3597	1,2727
Względne odchylenie standardowe, [mg/m ³]	RSD	0,0192	0,0058	0,0136	0,0063
Współczynnik zmienności, [%]	CV	1,916	0,576	1,361	0,634
Granica powtarzalności, [mg/m ³]	r_i	0,2694	0,8112	3,8072	3,5635

Tabela 25. Precyzja oznaczania benzenu

Wyniki		Materiał odniesienia V	Materiał odniesienia VI	Materiał odniesienia VII	Materiał odniesienia VIII	Materiał odniesienia IX
Stężenie benzenu, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1	1,02	10,11	52,50	151,50	302,23
	2	0,98	10,16	48,90	149,93	297,30
	3	1,03	9,97	51,00	152,01	301,80
	4	1,00	10,13	48,40	152,11	298,70
	5	0,98	9,96	52,40	148,88	302,11
	6	1,03	9,94	51,10	150,92	298,90
	7	1,01	10,07	50,80	148,97	301,00
	8	0,98	10,05	49,40	149,26	299,30
	9	1,02	9,97	51,00	151,53	299,90
	10	0,98	10,08	50,50	151,37	300,40
Średnia, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$x_{\bar{s}r}$	1,00	10,04	50,60	150,65	300,16
Odchylenie standardowe, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	s_i	0,0216	0,0789	1,3597	1,2682	1,6413
Względne odchylenie standardowe, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	RSD	0,0216	0,0079	0,0269	0,0084	0,0055
Współczynnik zmienności, [%]	CV	2,156	0,789	2,687	0,842	0,547
Granica powtarzalności, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	r_i	0,0605	0,2209	3,8072	3,5509	4,5956

Tabela 26. Precyzja oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiału odniesienia I

Oznaczany związek	Materiał odniesienia I (5,00 mg/m ³)				
	$x_{\bar{s}r}$ [mg/m ³]	s_i [mg/m ³]	RSD [mg/m ³]	CV [%]	r_i [mg/m ³]
etylen	5,02	0,0962	0,0192	1,916	0,2694
etan	5,01	0,0880	0,0176	1,756	0,2464
propylen	4,99	0,0645	0,0129	1,294	0,1806
propan	5,00	0,0548	0,0109	1,098	0,1534
butan	4,98	0,0595	0,0119	1,193	0,1666

Tabela 27. Precyzja oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiału odniesienia II

Oznaczany związek	Materiał odniesienia II (50,00 mg/m ³)				
	$x_{\bar{s}r}$ [mg/m ³]	s_i [mg/m ³]	RSD [mg/m ³]	CV [%]	r_i [mg/m ³]
etylen	50,26	0,2897	0,0058	0,576	0,8112
etan	50,15	0,1948	0,0039	0,388	0,5454
propylen	50,10	0,1567	0,0031	0,313	0,4388
propan	49,85	0,0363	0,0007	0,073	0,1016
butan	48,75	0,5578	0,0114	1,143	1,5618

Tabela 28. Precyzja oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiału odniesienia III

Oznaczany związek	Materiał odniesienia III (100,00 mg/m ³)				
	$x_{\bar{s}r}$ [mg/m ³]	s_i [mg/m ³]	RSD [mg/m ³]	CV [%]	r_i [mg/m ³]
etylen	100,62	1,3694	0,0136	1,361	3,8072
etan	100,20	0,6318	0,0063	0,631	1,7690
propylen	99,45	0,1462	0,0015	0,147	0,4094
propan	100,46	1,2313	0,0123	1,226	3,4476
butan	99,00	1,5939	0,0161	1,610	4,4629

Tabela 29. Precyzja oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiału odniesienia IV

Oznaczany związek	Materiał odniesienia IV (200,00 mg/m ³)				
	$x_{\bar{s}r}$ [mg/m ³]	s_i [mg/m ³]	RSD [mg/m ³]	CV [%]	r_i [mg/m ³]
etylen	200,65	1,2727	0,0063	0,634	3,5636
etan	198,97	0,0727	0,0004	0,037	0,2036
propylen	197,80	0,4190	0,0021	0,212	1,1732
propan	200,20	0,6537	0,0033	0,327	1,8304
butan	198,00	0,1491	0,0008	0,075	0,4175

Tabela 30. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia V

Oznaczany związek	Materiał odniesienia V (1,00 µg/m ³)				
	x_{sr} [µg/m ³]	s_i [µg/m ³]	RSD [µg/m ³]	CV [%]	r_i [µg/m ³]
pentan	1,01	0,0250	0,0248	2,479	0,0700
2-metylopentan	0,99	0,0267	0,0269	2,691	0,0748
heksan	1,02	0,0250	0,0246	2,464	0,0700
cykloheksan	1,00	0,0184	0,0183	1,831	0,0515
benzen	1,00	0,0216	0,0216	2,156	0,0605
heptan	1,02	0,0237	0,0233	2,329	0,0664
toluen	1,01	0,0169	0,0167	1,667	0,0473
oktan	1,02	0,0212	0,0209	2,090	0,0594
(m+p)-ksylen	1,97	0,0492	0,0249	2,493	0,1377
nonan	0,99	0,0249	0,0252	2,520	0,0697
o-ksylen	0,99	0,0211	0,113	1,126	0,0591
propylobenzen	0,98	0,0200	0,0204	2,037	0,0560
1,3,5-trimetylobenzen	0,97	0,0221	0,0227	2,275	0,0619
dekan	0,97	0,0149	0,0154	1,545	0,0431
1,2,4-trimetylobenzen	0,97	0,0155	0,0160	1,600	0,0448

Tabela 31. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia VI

Oznaczany związek	Materiał odniesienia VI (10,00 µg/m ³)				
	x_{sr} [µg/m ³]	s_i [µg/m ³]	RSD [µg/m ³]	CV [%]	r_i [µg/m ³]
pentan	9,98	0,0217	0,0022	0,218	0,0608
2-metylopentan	10,02	0,0538	0,0054	0,537	0,1506
heksan	10,02	0,0531	0,0053	0,530	0,1486
cykloheksan	10,07	0,0384	0,0038	0,381	0,1075
benzen	10,04	0,0789	0,0079	0,786	0,2209
heptan	10,09	0,0462	0,0046	0,458	0,1294
toluen	10,06	0,0755	0,0075	0,750	0,2114
oktan	10,08	0,0481	0,0048	0,477	0,1347
(m+p)-ksylen	20,35	0,2162	0,0106	1,062	0,6054
nonan	10,19	0,1278	0,0125	1,254	0,3578
o-ksylen	10,14	0,0701	0,0069	0,691	0,1963
propylobenzen	9,97	0,0352	0,0035	0,353	0,0986
1,3,5-trimetylobenzen	10,00	0,0374	0,0037	0,374	0,1047
dekan	9,96	0,0140	0,0014	0,140	0,0392
1,2,4-trimetylobenzen	10,12	0,0299	0,0030	0,296	0,0837

Tabela 32. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia VII

Oznaczany związek	Materiał odniesienia VII (50,00 µg/m ³)				
	x_{sr} [µg/m ³]	s_i [µg/m ³]	RSD [µg/m ³]	CV [%]	r_i [µg/m ³]
pentan	50,66	0,7905	0,0156	1,560	2,2134
2-metylopentan	51,04	0,8369	0,0164	1,640	2,3433
heksan	50,87	1,0307	0,0203	2,026	2,8859
cykloheksan	50,91	0,3725	0,0073	0,732	1,0430
benzen	50,60	1,3597	0,0269	2,287	3,8072
heptan	51,00	1,1274	0,0221	2,211	3,1567
toluen	50,89	0,9860	0,0194	1,937	2,7608
oktan	51,53	0,6290	0,0122	1,221	1,7612
(m+p)-ksylen	103,00	1,4817	0,0144	1,439	4,1488
nonan	51,60	0,8589	0,0166	1,665	2,4049
o-ksylen	50,90	1,0296	0,0202	2,023	2,8829
propylobenzen	50,50	0,9274	0,0184	1,836	2,5967
1,3,5-trimetylobenzen	48,70	0,2929	0,0060	0,603	0,8201
dekan	51,52	0,7389	0,0143	1,434	2,0689
1,2,4-trimetylobenzen	49,65	0,5662	0,0114	1,140	1,5854

Tabela 33. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia VIII

Oznaczany związek	Materiał odniesienia VIII (150,00 µg/m ³)				
	x_{sr} [µg/m ³]	s_i [µg/m ³]	RSD [µg/m ³]	CV [%]	r_i [µg/m ³]
pentan	150,40	1,1559	0,0077	0,769	3,2477
2-metylopentan	150,91	0,9986	0,0066	0,662	2,7961
heksan	151,06	0,8747	0,0058	0,579	2,4492
cykloheksan	150,55	1,3365	0,0089	0,888	3,7422
benzen	150,65	1,2682	0,0084	0,842	3,5509
heptan	151,01	0,9161	0,0061	0,607	2,5651
toluen	150,87	0,9939	0,0066	0,659	2,7829
oktan	151,15	0,6940	0,0046	0,459	1,9432
(m+p)-ksylen	303,30	0,8629	0,0028	0,284	2,4161
nonan	151,57	0,4666	0,0031	0,308	1,3065
o-ksylen	151,27	0,7217	0,0048	0,477	2,0208
propylobenzen	149,38	0,4177	0,0028	0,280	1,1696
1,3,5-trimetylobenzen	150,36	1,1570	0,0077	0,769	3,2396
dekan	150,21	1,1357	0,0077	0,756	3,1799
1,2,4-trimetylobenzen	149,44	0,4290	0,0029	0,287	1,2012

Tabela 34. Precyzja oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia IX

Oznaczany związek	Materiał odniesienia IX (300,00 µg/m ³)				
	x_{sr} [µg/m ³]	s_i [µg/m ³]	RSD [µg/m ³]	CV [%]	r_i [µg/m ³]
pentan	300,33	1,4328	0,0048	0,477	4,0118
2-metylopentan	301,21	0,9023	0,0030	0,300	2,5264
heksan	300,22	1,1969	0,0040	0,399	3,3513
cykloheksan	300,95	1,0360	0,0034	0,344	2,9008
benzen	300,16	1,6413	0,0055	0,547	4,5956
heptan	300,57	1,3528	0,0045	0,450	3,7878
toluen	300,65	1,2609	0,0042	0,419	3,5305
oktan	301,11	0,7253	0,0024	0,241	2,0308
(m+p)-ksylen	602,09	2,3191	0,0039	0,385	6,4935
nonan	300,96	0,9441	0,0031	0,314	2,6435
o-ksylen	300,96	1,0012	0,0033	0,333	2,8034
propylobenzen	299,05	0,6880	0,0022	0,223	1,9264
1,3,5-trimetylobenzen	299,67	0,9307	0,0031	0,311	2,6059
dekan	299,40	0,8993	0,0030	0,300	2,5180
1,2,4-trimetylobenzen	300,84	1,0040	0,0033	0,334	2,8112

4.9.3. Dokładność i poprawność

Dokładność definiowana jest jako stopień zgodności między wartością normatywną (materiał odniesienia) a wartością pojedynczą będącą wynikiem analizy. Pojęcie dokładności zostało zastąpione przez pojęcie poprawności (prawdziwości) i jest to stopień zgodności wyniku oznaczenia (średnia obliczona na podstawie oznaczeń) z wartością normatywną.

Wielkość błędu systematycznego może być miarą poprawności metody analitycznej [197,203,204]. Metoda niedokładna może być obciążona błędem systematycznym stałym (niezależnym od poziomu zawartości oznaczanego składnika) i zmiennym (zależnym od stężenia oznaczanego składnika). Najczęściej wynik przedstawia się jako błąd bezwzględny lub względny [205].

Błąd bezwzględny obliczano wg wzoru 7:

$$d_{xi} = | x_i - c_x | \quad (7)$$

gdzie:

- d_{xi} - całkowity błąd pomiaru
- x_i - wartość wyniku pomiaru
- c_x - wartość normatywna

Błąd względny ε_{xi} obliczano wg wzoru 8:

$$\varepsilon_{xi} = \frac{d_{xi}}{c_x} \quad (8)$$

Poprawność może być przedstawiona jako odzysk w procentach, który obliczono wg wzoru 9:

$$\text{odzysk} = \frac{x_i}{c_x} \times 100\% \quad (9)$$

Odzysk powinien wynosić 95 – 105%.

Dla oszacowania poprawności metody wykonano 10 krotną analizę próbek o znanym stężeniu - materiału odniesienia i porównano uzyskane wyniki z wartością normatywną.

Wyniki otrzymane dla wartości materiałów odniesienia zawierającego związki od C₂ do C₄ przedstawiono w tabelach 35 i 36, natomiast wyniki dla materiałów odniesienia zawierającego związki od C₅ przedstawiono w tabelach od 37 do 39.

Tabela 35. Poprawność oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiałów odniesienia I i II

Oznaczany związek	Materiał odniesienia I			Materiał odniesienia II		
	d_{xi} [mg/m ³]	ε_{xi} [mg/m ³]	odzysk [%]	d_{xi} [mg/m ³]	ε_{xi} [mg/m ³]	odzysk [%]
etylen	0,02	0,004	100,4	0,26	0,005	100,5
etan	0,01	0,002	100,2	0,15	0,003	100,3
propylen	0,01	0,002	99,8	0,10	0,002	100,2
propan	0,00	0,000	100,0	0,15	0,003	99,7
butan	0,02	0,004	99,6	0,20	0,004	97,6

Tabela 36. Poprawność oznaczania związków od C₂ do C₄ dla materiałów odniesienia III i IV

Oznaczany związek	Materiał odniesienia III			Materiał odniesienia IV		
	d_{xi} [mg/m ³]	ε_{xi} [mg/m ³]	odzysk [%]	d_{xi} [mg/m ³]	ε_{xi} [mg/m ³]	odzysk [%]
etylen	0,62	0,006	100,6	0,65	0,003	100,3
etan	0,20	0,002	100,2	1,03	0,005	99,5
propylen	0,55	0,005	99,4	2,20	0,011	98,9
propan	0,46	0,005	100,5	0,20	0,001	100,1
butan	1,00	0,010	99,0	2,00	0,005	99,5

Tabela 37. Poprawność oznaczania związków od C₅ dla materiałów odniesienia V i VI

Oznaczany związek	Materiał odniesienia V			Materiał odniesienia VI		
	d_{xi} [µg/m ³]	ε_{xi} [µg/m ³]	odzysk [%]	d_{xi} [µg/m ³]	ε_{xi} [µg/m ³]	odzysk [%]
pentan	0,01	0,010	101,0	0,02	0,002	99,8
2-metylopentan	0,01	0,010	99,0	0,02	0,002	100,2
heksan	0,02	0,020	102,0	0,02	0,002	100,2
cykloheksan	0,00	0,000	100,0	0,08	0,008	100,8
benzen	0,00	0,000	100,0	0,04	0,004	100,4
heptan	0,02	0,020	102,0	0,09	0,009	100,9
toluen	0,01	0,010	101,0	0,06	0,006	100,6
oktan	0,02	0,020	102,0	0,08	0,008	100,8
m+p-ksylen	0,03	0,015	98,5	0,35	0,018	101,8
nonan	0,01	0,010	99,0	0,19	0,019	101,9
o-ksylen	0,01	0,010	99,0	0,14	0,014	101,4
propylobenzen	0,02	0,020	98,0	0,03	0,003	99,7
1,3,5-trimetylobenzen	0,03	0,030	97,0	0,00	0,000	100,0
dekan	0,03	0,030	97,0	0,04	0,004	99,6
1,2,4-trimetylobenzen	0,03	0,030	97,0	0,12	0,012	101,2

Tabela 38. Poprawność oznaczania związków od C₅ dla materiałów odniesienia VII i VIII

Oznaczany związek	Materiał odniesienia VII			Materiał odniesienia VIII		
	d_{xi} [µg/m ³]	ε_{xi} [µg/m ³]	odzysk [%]	d_{xi} [µg/m ³]	ε_{xi} [µg/m ³]	odzysk [%]
pentan	0,66	0,013	101,3	0,40	0,003	100,3
2-metylopentan	1,04	0,020	102,1	0,91	0,006	100,6
heksan	0,87	0,017	101,7	1,06	0,007	100,7
cykloheksan	0,91	0,018	101,8	0,55	0,004	100,4
benzen	0,60	0,012	101,2	0,65	0,004	100,4
heptan	1,00	0,020	102,0	1,01	0,007	100,7
toluen	0,89	0,018	101,7	0,87	0,006	100,6
oktan	1,53	0,031	103,1	1,15	0,008	100,8
m+p-ksylen	3,00	0,030	103,0	3,30	0,011	101,1
nonan	1,60	0,032	103,2	1,57	0,010	101,0
o-ksylen	0,90	0,018	101,8	1,27	0,008	100,8
propylobenzen	0,50	0,010	101,0	0,62	0,004	99,6
1,3,5-trimetylobenzen	1,43	0,028	97,1	0,36	0,002	100,2
dekan	1,52	0,030	103,0	0,21	0,001	100,1
1,2,4-trimetylobenzen	0,35	0,007	99,3	0,56	0,004	99,6

Tabela 39. Poprawność oznaczania związków od C₅ dla materiału odniesienia IX

Oznaczany związek	Materiał odniesienia IX		
	d_{xi} [µg/m ³]	ε_{xi} [µg/m ³]	odzysk [%]
pentan	0,33	0,001	100,1
2-metylopentan	1,21	0,004	100,4
heksan	0,22	0,001	100,1
cykloheksan	0,95	0,003	100,3
benzen	0,16	0,001	100,1
heptan	0,57	0,005	100,2
toluen	0,65	0,002	100,2
oktan	1,11	0,006	100,4
m+p-ksylen	2,09	0,003	100,3
nonan	0,96	0,003	100,3
o-ksylen	0,96	0,003	100,3
propylobenzen	0,95	0,003	99,6
1,3,5-trimetylobenzen	0,33	0,001	99,8
dekan	0,60	0,002	99,8
1,2,4-trimetylobenzen	0,84	0,003	100,3

4.9.4. Zakres pomiarowy metody

Zakres pomiarowy jest to przedział między najniższym a najwyższym stężeniem (wraz z tymi stężeniami), jakie mogą zostać oznaczone za pomocą danej metody z założoną precyzją, dokładnością i liniowością [197].

Dla opracowanej metody oznaczania związków organicznych przyjęto zakres pomiarowy:

- dla związków C₂ do C₅ – od 5,00 mg/m³ do 200,00 mg/m³
- dla związków od C₅ – od 1,00 µg/m³ do 300,00 µg/m³

4.9.5. Liniowość

W celu wyznaczenia zależności sygnału wyjściowego od zawartości analitu stosuje się głównie metodę regresji liniowej [197,206,207].

Równanie regresji liniowej ma postać

$$y = bx + a \quad (10)$$

gdzie:

- y - zmienna zależna (sygnał wyjściowy)
- x - zmienna niezależna (zawartość oznaczanego analitu)
- a - wyraz wolny
- b - współczynnik kierunkowy prostej

Liniowość przedstawia się za pomocą wyników analizy próbek o stężeniach analitu, obejmujących deklarowany zakres stężeń metody. Gdy wartość współczynnika regresji liniowej „ r ” wynosi co najmniej 0,999, możemy mówić o liniowości procedury w zakresie stężeń, dla których wyznaczono wykres krzywej kalibracji [208].

Wykonano 10 oznaczeń powierzchni pików składników każdego materiału odniesienia, aby wyznaczyć liniowość wskazań detektora płomieniowo-jonizacyjnego w stosunku do tych materiałów odniesienia dla związków od C₂ do C₄ oraz od C₅.

Przykładowe wyniki otrzymane dla etylenu i benzenu przedstawiono w tabelach 40 i 41. Podobne wyniki otrzymano dla wszystkich pozostałych oznaczanych związków. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono krzywe kalibracyjne dla wszystkich związków obecnych w materiałach odniesienia, a przykładowe dla etylenu i benzenu przedstawiono na rysunku 15 i 16.

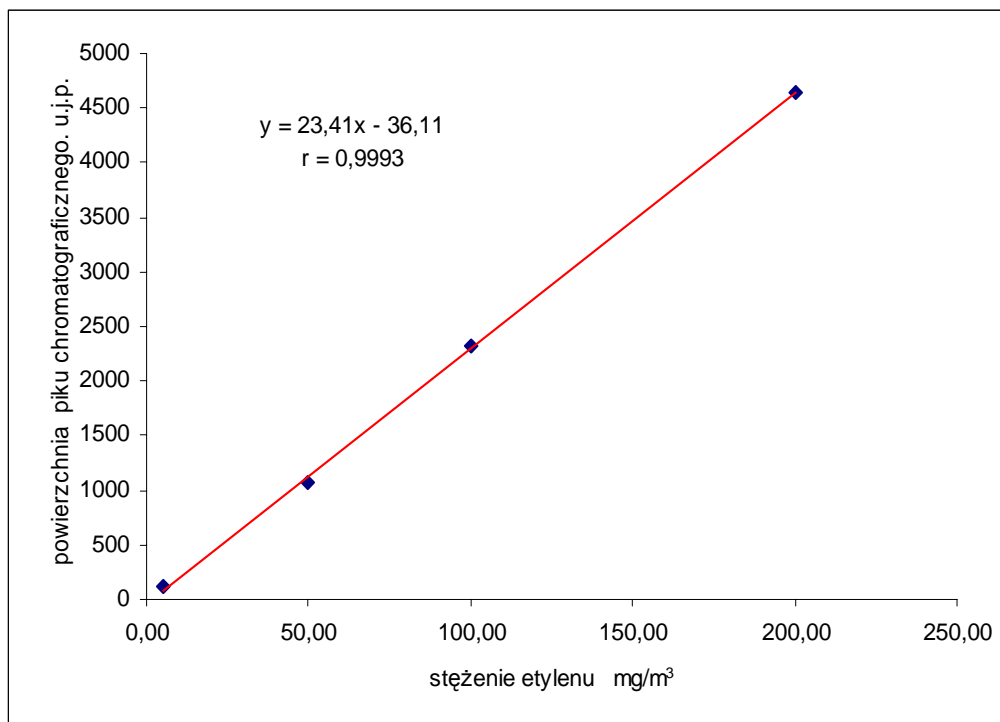
Tabela 40. Wyniki oznaczania powierzchni pików etylenu w próbkach materiałów odniesienia

Stężenie etylenu, [mg/m ³]			
5,00	50,00	100,00	200,00
Pole powierzchni pików chromatograficznego, [u.j.p]			
125	1063	2322	4654
127	1066	2324	4652
126	1066	2332	4652
124	1062	2324	4651
124	1063	2324	4652
127	1061	2342	4653
123	1062	2324	4652
123	1062	2324	4652
126	1064	2322	4652
125	1061	2322	4650
Średnia wartość pola powierzchni pików chromatograficznego, [u.j.p.]			
125	1063	2326	4652

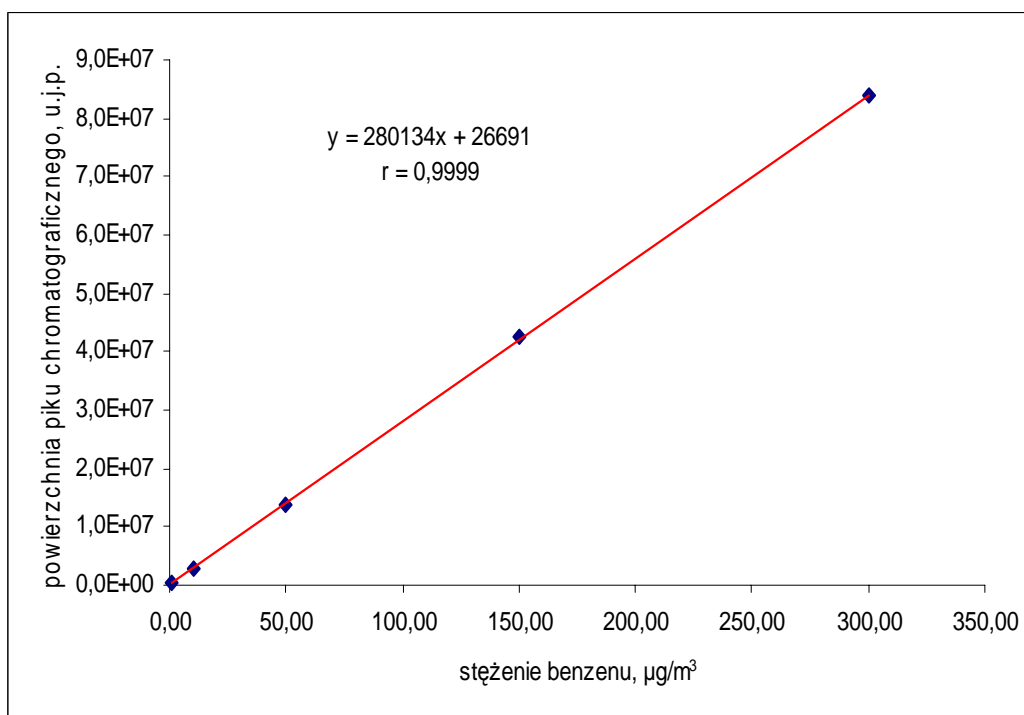
u.j.p – umowna jednostka powierzchni

Tabela 41. Wyniki oznaczania powierzchni piku benzenu w próbkach materiałów odniesienia

Stężenie benzenu, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				
1,00	10,00	50,00	150,00	300,00
Sygnał wyjściowy detektora, [u.j.p]				
280000	2520000	14012167	42185000	84073000
270000	2530000	13961000	42977000	83738000
280000	2570000	13988917	42892000	83817000
280000	2790000	13958333	42892000	83878000
270000	2553004	14000000	42185000	83849000
280000	2590000	13986583	42185000	83766000
280000	2620000	13984250	42192000	83973000
280000	2620000	13951667	42892000	83710000
290000	2790000	13988917	42285000	83766000
29000	2890000	13975000	42690000	83794000
Średnia wartość pola powierzchni piku chromatograficznego, [u.j.p.]				
280000	2647300	13980683	42537500	83836400



Rysunek 15. Krzywa kalibracji etylenu



Rysunek 16. Krzywa kalibracji benzenu

4.9.6. Granica wykrywalności

Granica wykrywalności (LOD) to najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie substancji możliwe do wykrycia za pomocą danej procedury analitycznej z określonym prawdopodobieństwem [197,209].

Znanych jest kilka sposobów wyznaczania granicy wykrywalności, np:

- obliczenie na podstawie stosunku sygnału do szumu,
- obliczenie na podstawie wyników oznaczeń próbek ślepych,
- na podstawie granicy oznaczalności.

W obliczeniach wykorzystano metodę polegającą na wykorzystaniu materiałów odniesienia o zawartości składników na poziomie najniższym zbliżonym do spodziewanej wartości. Dla związków od C_2 do C_4 jest to mieszanina wzorcowa o zawartości każdego składnika $5,00 \text{ mg/m}^3$, natomiast w przypadku związków powyżej C_5 mieszanina wzorcowa o zawartości każdego składnika $1,00 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. W tym celu wykorzystano serię n pomiarów, dla których obliczono wartość odchylenia standardowego (s_i), a wartość granicy wykrywalności obliczono wg wzoru 11.

$$LOD = t \times s_{sr} \quad (11)$$

gdzie:

- t - parametr testu t-Studenta dla $f=n-1$ liczby stopni swobody i poziomu istotności $\alpha=0,05$, wynoszący 2,26

$s_{sr} = \frac{s_i}{\sqrt{n}}$ - odchylenie standardowe średniej (niepewność standardowa typu A)

n - liczba pomiarów, $n=10$

Otrzymane wyniki odchylenia standardowego średniej oraz granicy wykrywalności przedstawiono w tabeli 42.

4.9.7. Granica oznaczalności

Granica oznaczalności (LOQ) to najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie jakie można oznaczyć ilościowo daną metodą analityczną z założoną dokładnością i precyzją [197,209]. Wartość granicy oznaczalności jest zawsze wielokrotnością granicy wykrywalności i można ją obliczyć wg wzoru 12, 13 lub 14 [197,210].

$$LOQ = 3LOD \quad (12)$$

$$LOQ = 2LOD \quad (13)$$

$$LOQ = 6LOD \quad (14)$$

Na podstawie doniesień literaturowych [197] do obliczeń wykorzystano wzór 12. Otrzymane wyniki granicy oznaczalności przedstawiono w tabeli 42.

Tabela 42. Odchylenie standardowe średniej, granica wykrywalności i oznaczalności

Oznaczany związek	Odchylenie standardowe średniej	Granica wykrywalności	Granica oznaczalności
	$s_{\bar{x}}$	LOD	LOQ
	mg/m ³		
etylen	0,0304	0,0688	0,2064
etan	0,0278	0,0628	0,1887
propylen	0,0204	0,0462	0,1386
propan	0,0173	0,0392	0,1176
butan	0,0188	0,0425	0,1275
	µg/m ³		
Oznaczany związek			
pentan	0,0079	0,0179	0,0537
2-metylopentan	0,0085	0,0191	0,0573
heksan	0,0079	0,0179	0,0537
cykloheksan	0,0058	0,0131	0,0393
benzen	0,0068	0,0155	0,0465
heptan	0,0075	0,0169	0,0507
toluen	0,0053	0,0121	0,0363
oktan	0,0067	0,0152	0,0456
(m+p)-ksylen	0,0155	0,0352	0,1056
nonan	0,0079	0,0178	0,0534
o-ksylen	0,0067	0,0151	0,0453
propylobenzen	0,0063	0,0143	0,0429
1,3,5-trimetylobenzen	0,0070	0,0158	0,0474
dekan	0,0047	0,0107	0,0321
1,2,4-trimetylobenzen	0,0049	0,0111	0,0333

4.9.8. Niepewność pomiaru

Niepewność jest parametrem związanym z wynikiem pomiaru, charakteryzującym rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej [211-215]

Parametrem niepewności jest odchylenie standardowe (lub jego wielokrotność) albo połowa szerokości przedziału ufności odpowiadającego określonemu poziomowi istotności.

Całkowitą niepewność pomiaru wyraża się za pomocą niepewności standardowej złożonej (u_c), która jest sumą niepewności standardowych i oblicza się ją wg wzoru 15.

$$u_c = \sqrt{u_{x1}^2 + u_{x2}^2 + \dots + u_{xn}^2} \quad (15)$$

gdzie:

u_{xi}^2 - niepewność standardowa typu A lub typu B

Aby określić całkowitą niepewność pomiaru należy określić źródła niepewności poszczególnych etapów procedury [216,217].

Niepewność standardowa typu A to statystyczne wyznaczenie niepewności na podstawie danych eksperymentalnych. Najczęściej jest wyznaczana jako odchylenie standardowe wyników pomiaru tej samej wielkości mierzonej (np. próbek pobranych z tej samej partii materiału) wykonanych w warunkach powtarzalności.

Niepewność standardowa typu B to przeliczenie dostępnych danych o dokładności przyrządów, materiałów odniesienia, stałych itp. na odchylenie standardowe. Źródłami informacji do określenia niepewności typu B mogą być:

- dokumentacja techniczna,
- dane zawarte w świadectwach wzorcowania i innych dokumentach (np. przepisy metrologiczne),
- niepewności wartości stałych zamieszczonych w podręcznikach,
- doświadczenie lub ogólna wiedza o zachowaniu się lub właściwościach stosowanych materiałów i przyrządów.

Uzyskane wyniki niepewności standardowej typu A (u_A) dla materiałów odniesienia przedstawiono w tabelach 43 i 44.

Tabela 43. Niepewność standardowa u_A materiałów odniesienia od C_2 do C_4

Oznaczany związek	Materiał odniesienia			
	5,00 mg/m ³	50,00 mg/m ³	100,00 mg/m ³	200,00 mg/m ³
etylen	0,0304	0,0916	0,4330	0,4025
etan	0,0278	0,0451	0,1283	0,0202
propylen	0,0204	0,0495	0,0462	0,1325
propan	0,0173	0,0115	0,3894	0,2067
butan	0,0188	0,1764	0,5040	0,0471

Niepewność pomiaru można również wyrazić za pomocą tzw. niepewności rozszerzonej U . Oblicza się ją wg wzoru 16, mnożąc niepewność standardową złożoną przez współczynnik rozszerzenia k , którego wartość zależy od poziomu prawdopodobieństwa. Najczęściej przyjmuje się poziom prawdopodobieństwa 95%, dla którego $k=2$.

$$U = k \cdot u_c \quad (16)$$

Wynik końcowy analizy przedstawia się w postaci: $Y = y \pm U = y \pm k \cdot u_c$

W przypadku wyznaczania niepewności pomiaru wyrażonej jako niepewność rozszerzoną zastosowano wzory 15 i 16. Wyniki stężeń lotnych związków organicznych emitowanych podczas spalania przykładowych paliw stałych z podaniem niepewności rozszerzonej przedstawiono w tabelach 45 i 46 dla związków od C_2 do C_4 , natomiast wyniki dla związków od C_5 w tabelach 47 i 48.

Tabela 44. Niepewność standardowa u_A materiałów odniesienia od C_5

Oznaczany związek	Materiał odniesienia				
	1,00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50,00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	150,00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	300,00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
pentan	0,0079	0,0069	0,2500	0,3655	0,4531
2-metylopentan	0,0085	0,0170	0,2647	0,3158	0,2853
heksan	0,0079	0,0168	0,3259	0,2766	0,3785
cykloheksan	0,0058	0,0271	0,1178	0,4226	0,3276
benzen	0,0068	0,0250	0,4300	0,4010	0,5190
heptan	0,0075	0,0146	0,3565	0,2897	0,4278
toluen	0,0053	0,0239	0,3118	0,3143	0,3987
oktan	0,0067	0,0152	0,1989	0,2195	0,2294
(m+p)-ksylen	0,0155	0,0684	0,4686	0,2729	0,7334
nonan	0,0079	0,0404	0,2716	0,1475	0,2986
o-ksylen	0,0067	0,0222	0,3256	0,2282	0,3166
propylobenzen	0,0063	0,0111	0,2933	0,1321	0,2112
1,3,5-trimetylobenzen	0,0070	0,0118	0,0926	0,3659	0,2943
dekan	0,0047	0,0044	0,2337	0,3591	0,2844
1,2,4-trimetylobenzen	0,0049	0,0095	0,1790	0,1357	0,3175

Reasumując, walidacja procedury analitycznej potwierdziła, że zostały spełnione wymagania określone w punkcie 4.9. dotyczące zastosowania opracowanej metody analitycznej.

Opracowana metoda charakteryzuje się:

- zdolnością do rozróżniania i oznaczania składników w złożonej mieszaninie w zakresie pomiarowym wynoszącym od 5 do 200 mg/m^3 dla związków od C_2 do C_4 oraz od 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla związków od C_5 ,
- precyzją wyrażoną przez współczynnik zmienności CV nie przekraczającą wartości 3% dla wszystkich oznaczonych składników. Największe wartości wynoszące od 1,098% do 1,916% uzyskano dla materiału odniesienia

związków od C₂ do C₄ o stężeniu 5,00 mg/m³, a najniższe wynoszące od 0,075% do 0,634% uzyskano dla materiału odniesienia związków od C₂ do C₄ o stężeniu 200,00 mg/m³. W przypadku związków od C₅ największe wartości wynoszące od 1,126% do 2,691% uzyskano dla materiału odniesienia o stężeniu 1,00 µg/m³, a najniższe wynoszące od 0,223% do 0,547% materiału odniesienia o stężeniu 300,00 µg/m³dla. Zbiorcze zestawienie wyników precyzji przedstawiono w tabelach od 26 do 34,

- dokładnością (poprawnością) obliczoną na podstawie oznaczeń materiałów odniesienia i wyrażoną jako odzysk w procentach mieszczący się w granicach od 99,0% do 100,6% dla materiałów odniesienia związków od C₂ do C₄ oraz dla materiałów odniesienia związków od C₅ wynoszący od 97% do 102%, co jest zgodne z założonym przedziałem odzysku pomiędzy 95 a 105% (tabela od 35 do 39),
- liniowością w zakresie pomiarowym metody dla każdego z wytypowanych związków. Liniowość została przedstawiona jako zależność wielkości sygnału detektora płomieniowo-jonizacyjnego i stężenia.

Przykładowo przedstawiono równanie krzywej kalibracyjnej dla etylenu, które przybiera postać $y=23,41x-36,11$, natomiast dla benzenu $y=280134x+26691$. Wykresy krzywych kalibracyjnych etylenu i benzenu przedstawiono na rysunkach 15 i 16,

- granicą wykrywalności dla związków od C₂ do C₄ wynoszącą od 0,0392 mg/m³ dla propanu do 0,0688 mg/m³ dla etylenu oraz dla związków od C₅ wynoszącą od 0,0107 µg/m³ dla dekanu do 0,0352 µg/m³ dla (m+p)-ksylenu (tabela 42),
- granicą oznaczalności dla związków od C₂ do C₄ wynoszącą od 0,1176 mg/m³ dla propanu do 0,2064 mg/m³ dla etylenu oraz dla związków od C₅ wynoszącą od 0,0321 µg/m³ dla dekanu do 0,1056 µg/m³ dla (m+p)-ksylenu (tabela 42),
- niepewnością rozszerzoną nie przekraczającą 20% wyniku oznaczenia (tabela od 45 do 48).

Tabela 45. Stężenie lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania węgla kamiennego i brunatnego z podaniem niepewności rozszerzonej

Oznaczany związek	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny
	Stężenie ± niepewność rozszerzona, [mg/m ³]	
etylen	182,59 ± 2,82	147,76 ± 2,73
etan	67,24 ± 1,69	92,04 ± 2,28
propylen	32,37 ± 1,16	51,50 ± 1,45
propan	9,04 ± 0,61	36,49 ± 1,20
butan	6,38 ± 0,51	15,54 ± 0,85

Tabela 46. Stężenie lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania biomasy stałej z podaniem niepewności rozszerzonej

	Biomasa stała do celów energetycznych				
	Słoma rzepakowa	Słoma pszenno-żytnia	Zrębki drewna liściastego	Drewno sosnowe	Drewno bukowe
	Stężenie ± niepewność rozszerzona, [mg/m ³]				
etylen	59,73 ± 1,58	86,94 ± 2,24	7,51 ± 0,56	122,60 ± 2,54	35,03 ± 1,22
etan	29,36 ± 1,15	35,23 ± 2,25	6,78 ± 0,54	81,73 ± 2,66	14,04 ± 0,76
propylen	15,75 ± 0,80	15,84 ± 0,80	4,02 ± 0,42	58,26 ± 1,55	8,94 ± 0,61
propan	12,05 ± 0,69	13,06 ± 0,73	1,92 ± 0,29	21,07 ± 0,92	4,29 ± 0,42
butan	6,21 ± 0,51	5,40 ± 0,47	1,70 ± 0,27	16,75 ± 0,82	2,91 ± 0,35

Tabela 47. Stężenie lotnych związków organicznych od C₅ powstałych podczas spalania węgla kamiennego i brunatnego z podaniem niepewności rozszerzonej

Oznaczany związek	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny
	Stężenie ± niepewność rozszerzona, [µg/m ³]	
pentan	17,62 ± 0,84	51,27 ± 1,88
2-metylopentan	15,44 ± 0,79	41,34 ± 1,82
heksan	12,80 ± 0,72	3,49 ± 0,38
cykloheksan	12,32 ± 0,71	2,87 ± 0,34
benzen	176,04 ± 3,31	260,16 ± 4,11
heptan	16,80 ± 0,82	15,55 ± 0,79
toluen	93,92 ± 2,39	145,64 ± 2,86
oktan	31,53 ± 1,48	8,21 ± 0,58
(m+p)-ksylen	75,12 ± 2,87	122,28 ± 2,34
nonan	25,12 ± 1,02	1,64 ± 0,26
o-ksylen	8,62 ± 0,59	20,44 ± 1,05
propylobenzen	17,58 ± 0,83	1,13 ± 0,21
1,3,5-trimetylobenzen	20,31 ± 0,90	4,66 ± 0,44
dekan	25,71 ± 1,01	5,52 ± 0,47
1,2,4-trimetylobenzen	15,73 ± 0,79	4,40 ± 0,42

Tabela 48. Stężenie lotnych związków organicznych od C₅ powstałych podczas spalania biomasy stałej z podaniem niepewności rozszerzonej

Oznaczany związek	Biomasa stała do celów energetycznych				
	Słoma rzepakowa	Słoma pszenno-żytnia	Zrębki drewna liściastego	Drewno sosnowe	Drewno bukowe
	Stężenie ± niepewność rozszerzona, [µg/m ³]				
pentan	3,12 ± 0,35	3,81 ± 0,39	1,63 ± 0,05	10,60 ± 0,65	4,63 ± 0,43
2-metylopentan	4,53 ± 0,42	8,12 ± 0,57	1,75 ± 0,06	11,40 ± 2,00	4,29 ± 0,42
heksan	2,20 ± 0,29	5,94 ± 0,48	1,18 ± 0,08	38,15 ± 1,23	1,74 ± 0,16
cykloheksan	1,35 ± 0,23	2,36 ± 0,31	1,73 ± 0,06	3,33 ± 0,36	1,29 ± 0,09
benzen	123,92 ± 2,97	84,80 ± 2,04	8,60 ± 0,60	296,45 ± 4,27	66,29 ± 2,66
heptan	18,34 ± 0,85	3,82 ± 0,39	1,59 ± 0,05	26,65 ± 1,03	6,77 ± 0,52
toluen	65,54 ± 2,14	44,57 ± 1,82	4,49 ± 0,42	185,28 ± 3,12	36,03 ± 1,94
oktan	8,51 ± 0,58	2,50 ± 0,31	1,73 ± 0,06	60,43 ± 1,83	1,58 ± 0,67
(m+p)-ksylen	24,38 ± 1,01	17,84 ± 0,96	2,38 ± 0,31	57,72 ± 2,75	13,04 ± 0,74
nonan	4,15 ± 0,41	3,88 ± 0,39	1,36 ± 0,24	17,23 ± 0,85	3,15 ± 0,25
o-ksylen	5,20 ± 0,45	4,14 ± 0,52	2,76 ± 0,33	53,01 ± 2,16	8,63 ± 0,59
propylobenzen	5,42 ± 0,47	2,42 ± 0,31	1,67 ± 0,05	10,88 ± 0,66	4,12 ± 0,40
1,3,5-trimetylobenzen	2,74 ± 0,33	1,83 ± 0,27	1,64 ± 0,02	7,15 ± 0,54	3,71 ± 0,31
dekan	4,88 ± 0,44	5,63 ± 0,47	1,96 ± 0,03	10,33 ± 0,64	5,09 ± 0,45
1,2,4-trimetylobenzen	3,80 ± 0,39	1,49 ± 0,25	1,67 ± 0,02	4,98 ± 0,45	3,69 ± 0,38

4.10. Ocena statystyczna - Karta kontrolna Shewharta

Jednym ze sposobów oceny wyników pomiarów jest opracowanie kart kontrolnych [208,218].

W pracy zastosowano karty kontrolne z zadanymi wartościami normatywnymi w celu sprawdzenia czy wartości „ x_{sr} ” różnią się od wartości normatywnych „ c ”.

Karty kontrolne przedstawione są w postaci wykresu z zaznaczonymi granicami kontrolnymi leżącymi po obu stronach linii centralnej, zwane górną i dolną granicą kontrolną.

Na wykresie zaznaczono górną i dolną granicę wartości prawdziwej $\pm 1s$, górną i dolną granicę ostrzeżenia $\pm 2s$ oraz górną i dolną granicę dopuszczalności (granice działania) $\pm 3s$, gdzie „ s ” oznacza odchylenie standardowe. Pojawienie się wartości poza granicami $\pm 2s$ stanowi ostrzeżenie o zagrożeniu w postaci wyjścia poza granice kontrolne, natomiast pojawienie się punktu poza granicami $\pm 3s$ zaleca podjęcie jak najszybszych działań naprawczych. Na rysunkach od 15 do 23 przedstawiono przykładowe karty kontrolne Shewharta z zaznaczonymi granicami kontrolnymi. Na wykresach granicę ostrzeżenia zaznaczono kolorem niebieskim a granicę dopuszczalności kolorem czerwonym.

Wykonano ocenę statystyczną wykorzystując w tym celu obliczenia do kart kontrolnych Shewharta pozwalające określić:

- wartość średnią pomiarów dla $n=10$,
- błąd bezwzględny i błąd względny,
- odchylenie standardowe,
- współczynnik zmienności,
- niepewność standardową typu A,
- granice wykrywalności,
- przedział ufności

Przykładowe wyniki otrzymane dla 4 wartości materiału odniesienia zawierającego etylen i 5 wartości materiału odniesienia zawierającego benzen zgodnie z pkt. 4.6, przedstawiono w tabelach od 49 do 57. Podobne wyniki otrzymano dla wszystkich pozostałych oznaczanych związków.

Tabela 49. Ocena statystyczna wyników oznaczania etylenu dla wartości normatywnej 5,00 mg/m³

Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	5,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	4,93; 5,13; 5,10; 4,97; 5,14; 5,07; 4,89; 5,02; 4,89; 5,08;
średnia pomiarów	$\bar{x}_{\text{sr}} = \sum x_i / n$	5,02
błąd bezwzględny	$d_{xi} = \bar{x}_{\text{sr}} - c$	0,02
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(\bar{x}_{\text{sr}} - c) / c] \cdot 100(\%)$	0,44 %
odchylenie standardowe	s _i	0,0962
względne odchyl.standard.	$RSD = s_i / \bar{x}_{\text{sr}}$	0,019
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / \bar{x}_{\text{sr}}) \cdot 100(\%)$	1,916 %
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{\bar{x}_{\text{sr}}} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,0304
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody t _(0,05; n-1)		2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0,05; n-1)} \cdot s_{\bar{x}_{\text{sr}}}$	0,0688
przedział ufności	$\Delta X = \bar{x}_{\text{sr}} \pm t_{(0,05; n-1)} \cdot s_{\bar{x}_{\text{sr}}}$	5,02 ± 0,07
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	5,02 ± 1,37 %
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$\bar{x}_{\text{sr}} \pm u_A$	5,02 ± 0,03

Tabela 50. Ocena statystyczna wyników oznaczania etylenu dla wartości normatywnej 50,00 mg/m³

Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	50,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	50,55; 50,67; 50,43; 49,83; 50,51; 50,35; 49,87; 50,25; 50,05; 50,11;
średnia pomiarów	$\bar{x}_{\text{sr}} = \sum x_i / n$	50,26
błąd bezwzględny	$d_{xi} = \bar{x}_{\text{sr}} - c$	0,26
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(\bar{x}_{\text{sr}} - c) / c] \cdot 100(\%)$	0,52 %
odchylenie standardowe	s _i	0,2897
względne odchyl.standard.	$RSD = s_i / \bar{x}_{\text{sr}}$	0,006
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / \bar{x}_{\text{sr}}) \cdot 100(\%)$	0,576 %
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{\bar{x}_{\text{sr}}} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,0916
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody t _(0,05; n-1)		2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0,05; n-1)} \cdot s_{\bar{x}_{\text{sr}}}$	0,2072
przedział ufności	$\Delta X = \bar{x}_{\text{sr}} \pm t_{(0,05; n-1)} \cdot s_{\bar{x}_{\text{sr}}}$	50,26 ± 0,21
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	50,26 ± 0,41%
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$\bar{x}_{\text{sr}} \pm u_A$	50,26 ± 0,09

Tabela 51. Ocena statystyczna wyników oznaczania etylenu dla wartości normatywnej 100,00 mg/m³

Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	100,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	101,80; 99,87; 102,01; 102,11; 98,87; 100,92; 98,97; 98,76; 101,56; 101,35;
średnia pomiarów	$x_{\bar{s}r} = \sum x_i / n$	100,62
błąd bezwzględny	$d_{xi} = x_{\bar{s}r} - c$	0,62
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(x_{\bar{s}r} - c) / c] \cdot 100(\%)$	0,62 %
odchylenie standardowe	s _i	1,3694
względne odchyl. standard.	$RSD = s_i / x_{\bar{s}r}$	0,014
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / x_{\bar{s}r}) \cdot 100(\%)$	1,361 %
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{x_{\bar{s}r}} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,4330
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody t _(0.05; n-1)		2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x_{\bar{s}r}}$	0,9795
przedział ufności	$\Delta X = x_{\bar{s}r} \pm t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x_{\bar{s}r}}$	100,62 ± 0,98
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	100,62 ± 0,97%
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$x_{\bar{s}r} \pm u_A$	100,62 ± 0,43

Tabela 52. Ocena statystyczna wyników oznaczania etylenu dla wartości normatywnej 200,00 mg/m³

Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	200,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	201,50; 199,92; 202,01; 202,11; 98,87; 200,92; 198,97; 199,25; 201,56; 201,35;
średnia pomiarów	$x_{\bar{s}r} = \sum x_i / n$	200,65
błąd bezwzględny	$d_{xi} = x_{\bar{s}r} - c$	0,65
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(x_{\bar{s}r} - c) / c] \cdot 100(\%)$	0,32 %
odchylenie standardowe	s _i	1,2727
względne odchyl. standard.	$RSD = s_i / x_{\bar{s}r}$	0,006
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / x_{\bar{s}r}) \cdot 100(\%)$	0,634 %
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{x_{\bar{s}r}} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,4025
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody t _(0.05; n-1)		2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x_{\bar{s}r}}$	0,9104
przedział ufności	$\Delta X = x_{\bar{s}r} \pm t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x_{\bar{s}r}}$	200,65 ± 0,91
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	200,65 ± 0,45 %
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$x_{\bar{s}r} \pm u_A$	200,65 ± 0,40

Tabela 53. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 1,00 µg/m³

Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	1,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	1,02; 0,98; 1,03; 1,00; 0,98; 1,03; 1,01; 0,98; 1,02; 0,98;
średnia pomiarów	$x_{\bar{s}r} = \sum x_i / n$	1,00
błąd bezwzględny	$d_{xi} = x_{\bar{s}r} - c$	0,00
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(x_{\bar{s}r} - c) / c] \cdot 100(\%)$	0,30 %
odchylenie standardowe	s _i	0,0216
względne odchyl. standard.	$RSD = s_i / x_{\bar{s}r}$	0,022
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / x_{\bar{s}r}) \cdot 100(\%)$	2,156
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{x\bar{s}r} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,0068
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody	t _(0.05; n-1)	2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	0,0155
przedział ufności	$\Delta X = x_{\bar{s}r} \pm t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	1,00 ± 0,02
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	1,00 ± 1,54 %
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$x_{\bar{s}r} \pm u_A$	1,00 ± 0,01

Tabela 54. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 10,00 µg/m³

Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	10,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	10,11; 10,16; 9,97; 10,13; 9,96; 9,94; 10,07; 10,05; 9,97; 10,08;
średnia pomiarów	$x_{\bar{s}r} = \sum x_i / n$	10,04
błąd bezwzględny	$d_{xi} = x_{\bar{s}r} - c$	0,04
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(x_{\bar{s}r} - c) / c] \cdot 100(\%)$	0,44 %
odchylenie standardowe	s _i	0,0789
względne odchyl. standard.	$RSD = s_i / x_{\bar{s}r}$	0,008
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / x_{\bar{s}r}) \cdot 100(\%)$	0,786 %
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{x\bar{s}r} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,0250
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody	t _(0.05; n-1)	2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	0,0564
przedział ufności	$\Delta X = x_{\bar{s}r} \pm t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	10,04 ± 0,06
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	10,04 ± 0,56 %
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$x_{\bar{s}r} \pm u_A$	10,04 ± 0,02

Tabela 55. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 50,00 µg/m³

Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	50,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	52,50; 48,90; 51,00; 48,40; 52,40; 51,10; 50,80; 49,40; 51,00; 50,50;
średnia pomiarów	$x_{\bar{s}r} = \sum x_i / n$	50,60
błąd bezwzględny	$d_{xi} = x_{\bar{s}r} - c$	0,60
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(x_{\bar{s}r} - c) / c] \cdot 100(\%)$	1,20
odchylenie standardowe	s _i	1,3597
względne odchyl.standard.	$RSD = s_i / x_{\bar{s}r}$	0,027
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / x_{\bar{s}r}) \cdot 100(\%)$	2,687
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{x\bar{s}r} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,4300
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody	$t_{(0.05; n-1)}$	2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	0,9718
przedział ufności	$\Delta X = x_{\bar{s}r} \pm t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	50,60 ± 0,97
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	50,60 ± 1,92 %
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$x_{\bar{s}r} \pm u_A$	50,60 ± 0,43

Tabela 56. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 150,00 µg/m³

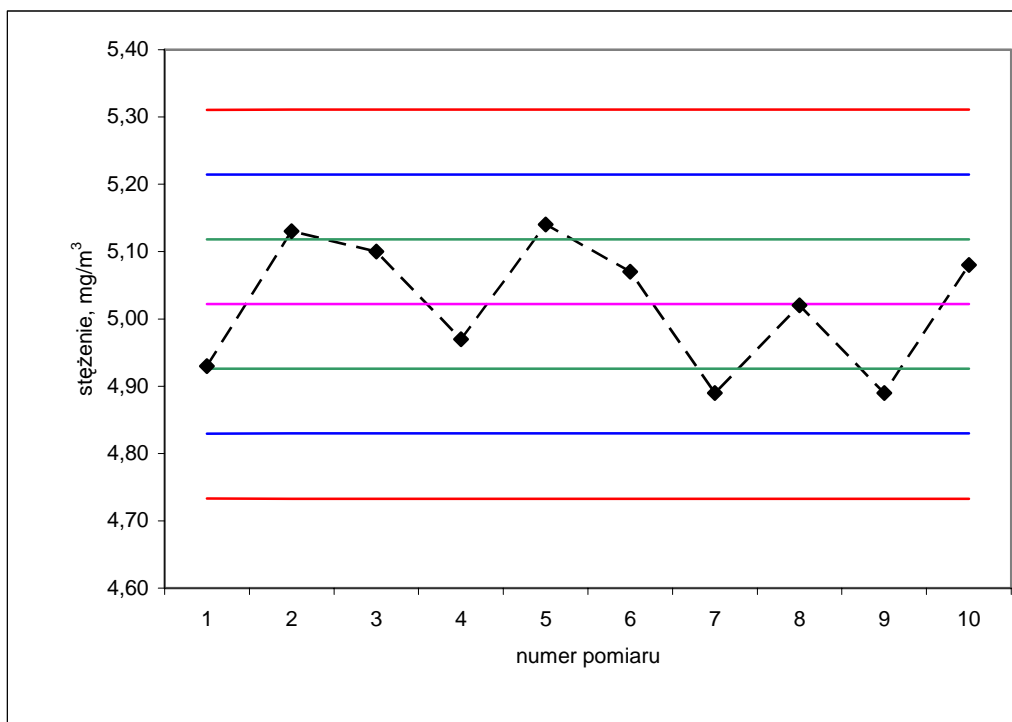
Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	150,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	151,50; 149,93; 152,01; 152,11; 148,88; 150,92; 148,97; 149,26; 151,53; 151,37
średnia pomiarów	$x_{\bar{s}r} = \sum x_i / n$	150,65
błąd bezwzględny	$d_{xi} = x_{\bar{s}r} - c$	0,65
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(x_{\bar{s}r} - c) / c] \cdot 100(\%)$	0,43
odchylenie standardowe	s _i	1,2682
względne odchyl.standard.	$RSD = s_i / x_{\bar{s}r}$	0,008
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / x_{\bar{s}r}) \cdot 100(\%)$	0,842
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{x\bar{s}r} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,4010
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody	$t_{(0.05; n-1)}$	2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	0,9064
przedział ufności	$\Delta X = x_{\bar{s}r} \pm t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	150,65 ± 0,91
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	150,65 ± 0,60 %
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$x_{\bar{s}r} \pm u_A$	150,65 ± 0,40

Tabela 57. Ocena statystyczna wyników oznaczania benzenu dla wartości normatywnej 300,00 µg/m³

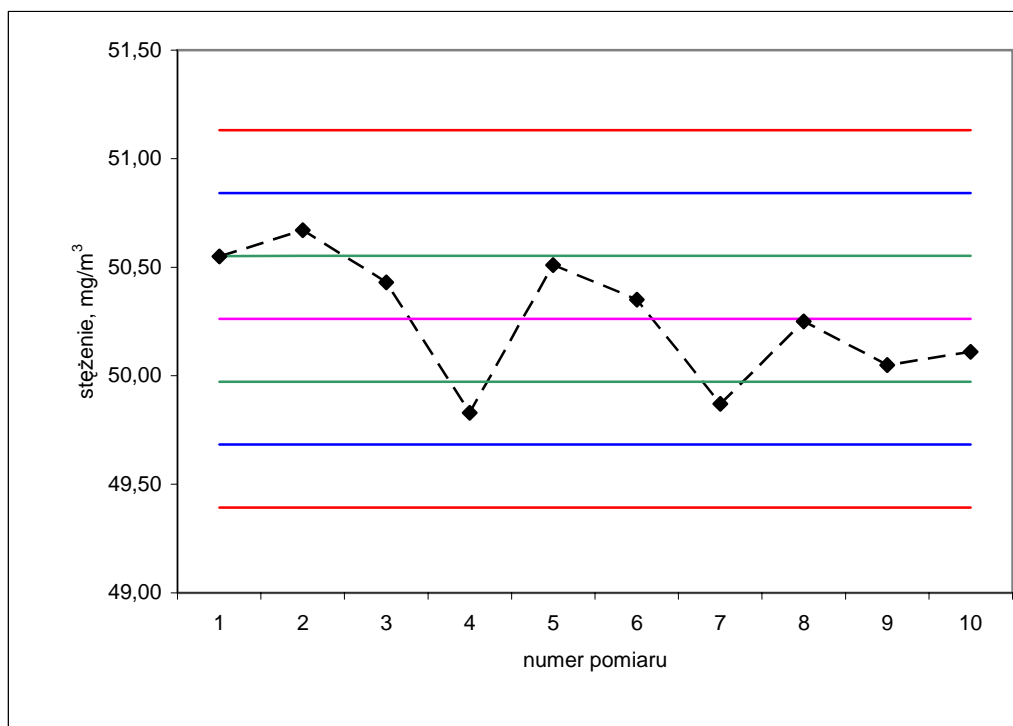
Oceniana wielkość		Dane liczbowe
liczba pomiarów	n	10
wartość normatywna	c	300,00
wyniki n liczby pomiarów	x _i	302,23; 297,30; 301,80; 298,70; 302,11; 298,90; 301,00; 299,30; 299,90; 300,40;
średnia pomiarów	$x_{\bar{s}r} = \sum x_i / n$	300,16
błąd bezwzględny	$d_{xi} = x_{\bar{s}r} - c$	0,16
błąd względny	$\epsilon_{xi} = [(x_{\bar{s}r} - c) / c] \cdot 100(\%)$	0,05 %
odchylenie standardowe	s _i	1,6413
względne odchyl. standard.	$RSD = s_i / x_{\bar{s}r}$	0,005
współczynnik zmienności	$CV = (s_i / x_{\bar{s}r}) \cdot 100(\%)$	0,547 %
odchyl. standard. średniej; niepewność standard. typu A	$s_{x\bar{s}r} = s_i / \sqrt{n} = u_A$	0,5190
parametr testu t-Studenta dla n-1 stopni swobody t _(0.05; n-1)		2,262
granica wykrywalności	$LOD = t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	1,1730
przedział ufności	$\Delta X = x_{\bar{s}r} \pm t_{(0.05; n-1)} \cdot s_{x\bar{s}r}$	300,16 ± 1,17
przedział ufności	$\Delta X (\%)$	300,16 ± 0,39 %
wynik pomiaru z niepewnością standardową	$x_{\bar{s}r} \pm u_A$	300,16 ± 0,52

W celu oceny opracowanych kart kontrolnych zastosowano kryteria Wheelera [208] mówiące o rozłożeniu punktów pomiarowych względem wyznaczonej linii centralnej i granic kontrolnych. Kryteria te należy zastosować w celu podjęcia działań korygujących i obejmują one:

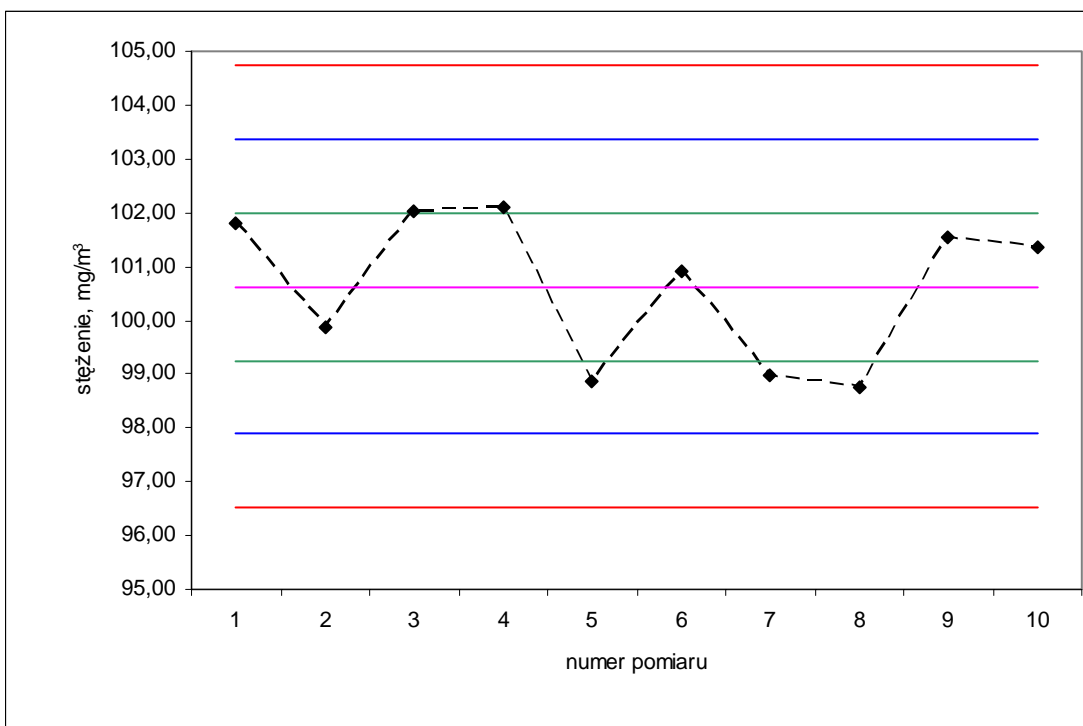
- jeden wynik leżący poza granicami 3s,
- dwa spośród trzech kolejnych wyników, leżących po tej samej stronie linii centralnej, w obszarze między 2s i 3s,
- cztery spośród pięciu kolejnych wyników, leżących po tej samej stronie linii centralnej, w obszarze między 1s i 2s,
- osiem kolejnych wyników, leżących po tej samej stronie linii centralnej, w obszarze do 1s.



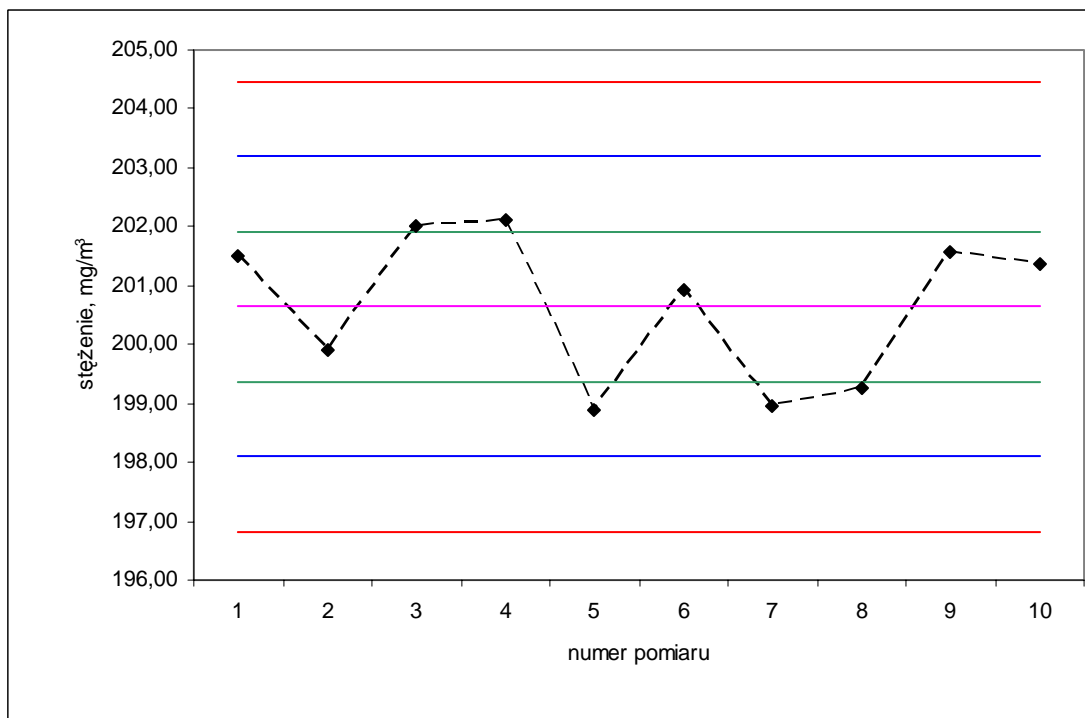
Rysunek 17. Karta kontrolna Shewharta oznaczania etylenu o stężeniu 5,00 mg/m³



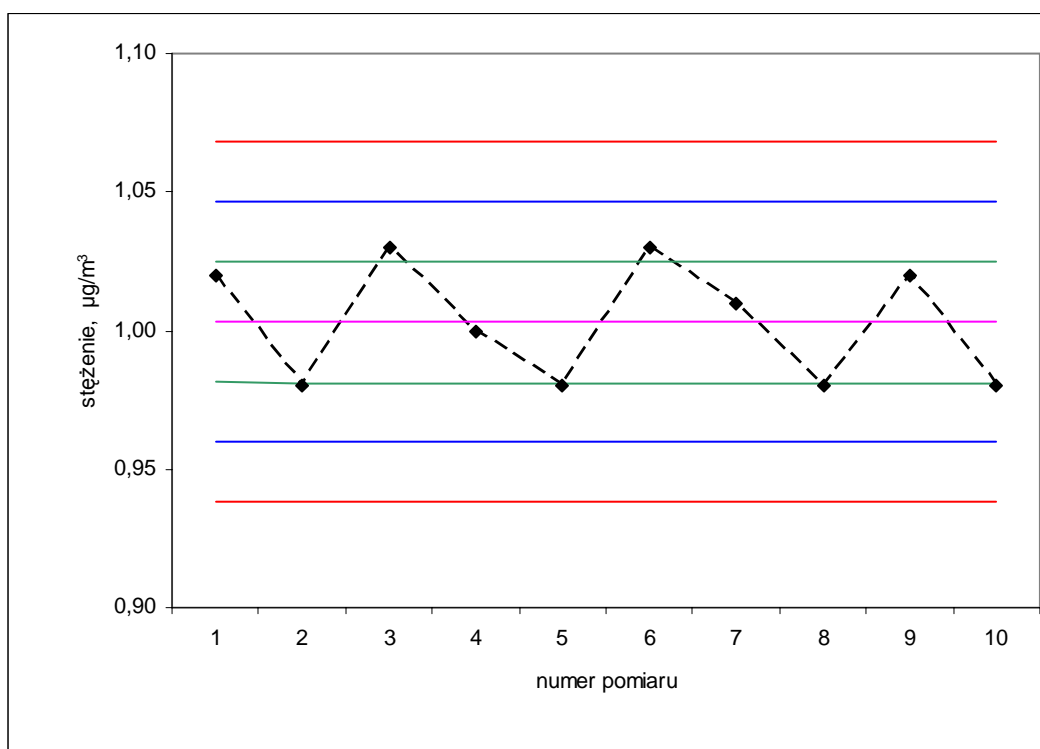
Rysunek 18. Karta kontrolna Shewharta oznaczania etylenu o stężeniu 50,00 mg/m³



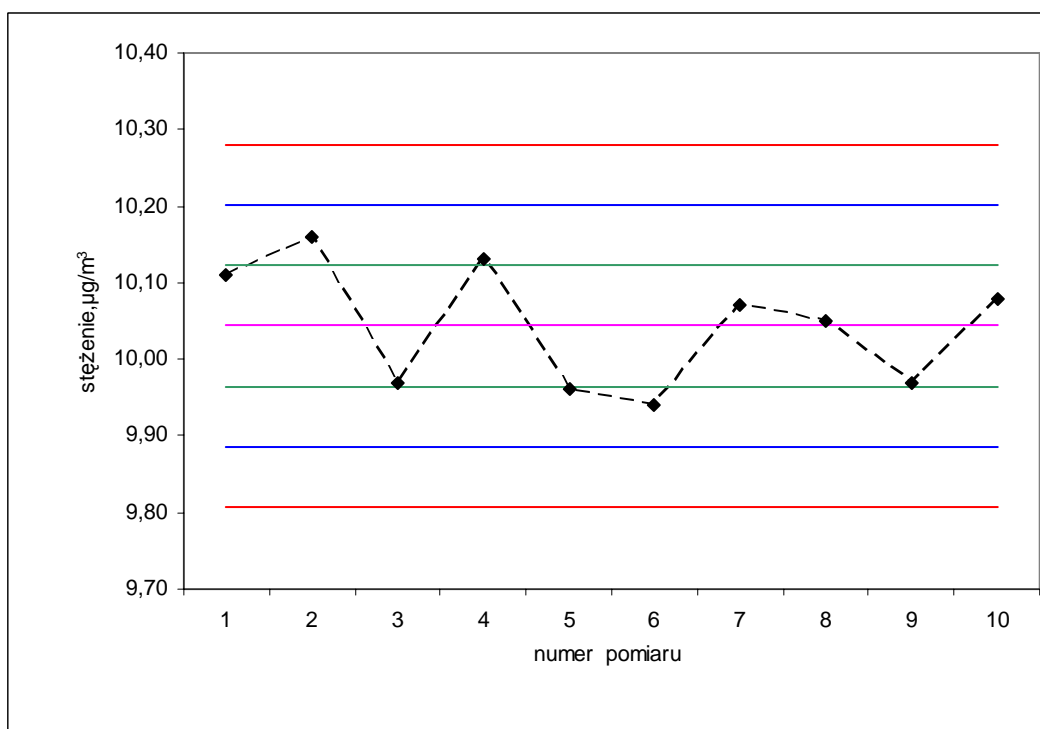
Rysunek 19. Karta kontrolna Shewharta oznaczania etylenu o stężeniu 100,00 mg/m³



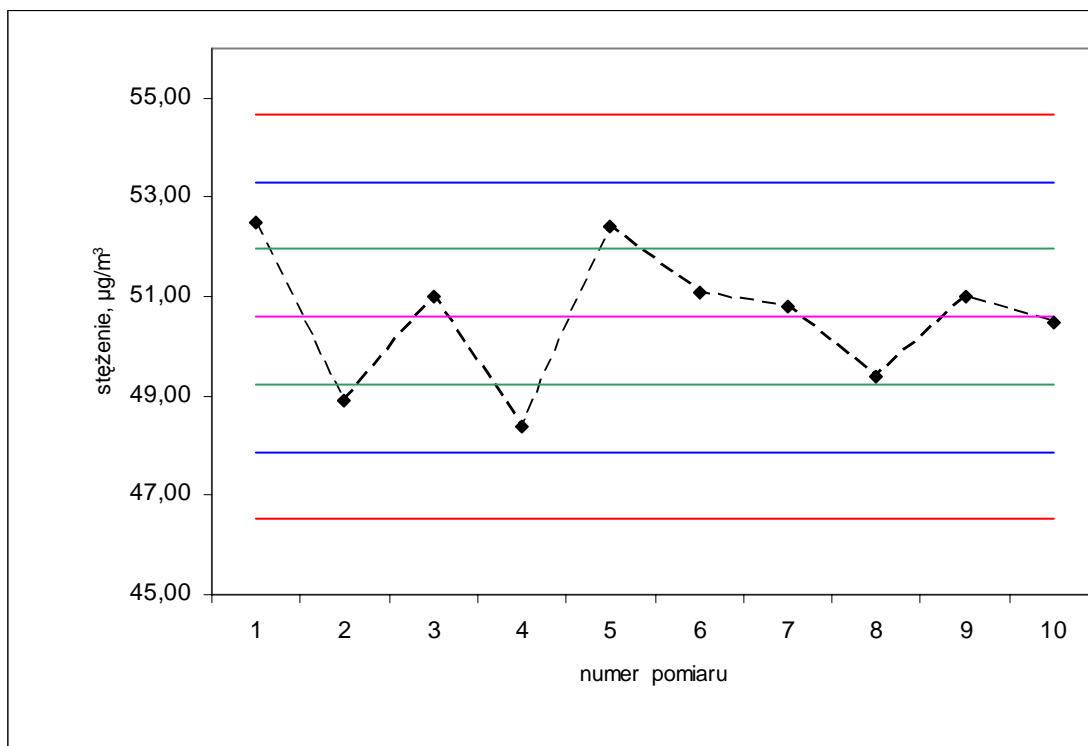
Rysunek 20. Karta kontrolna Shewharta oznaczania etylenu o stężeniu 200,00 mg/m³



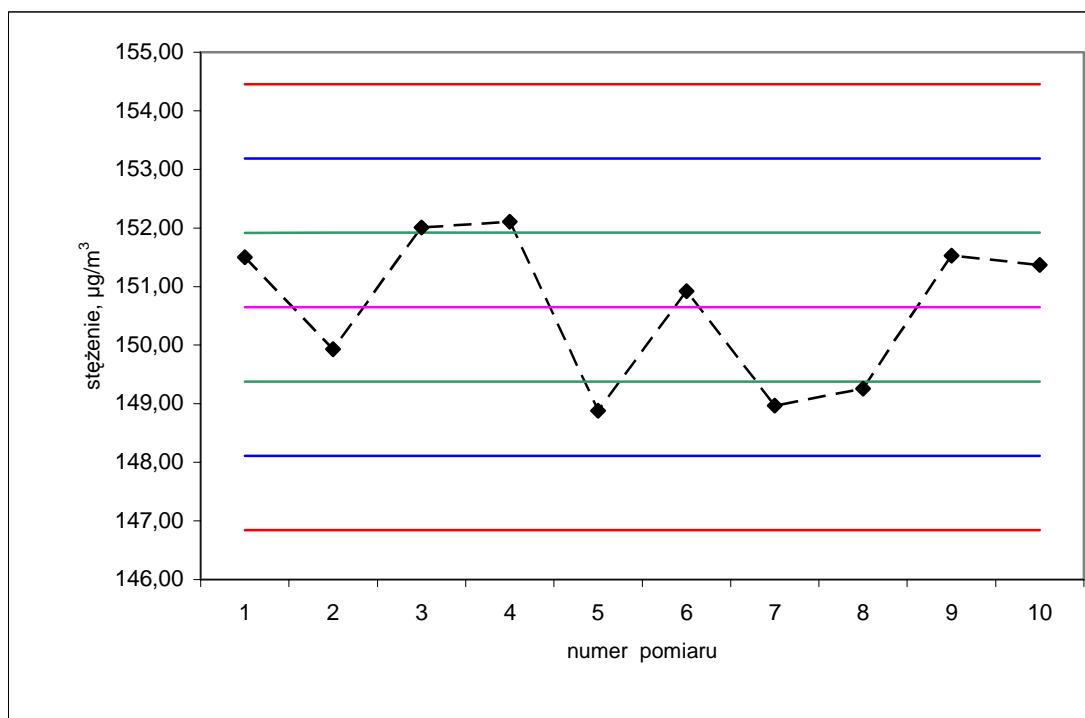
Rysunek 21. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu 1,00 µg/m³



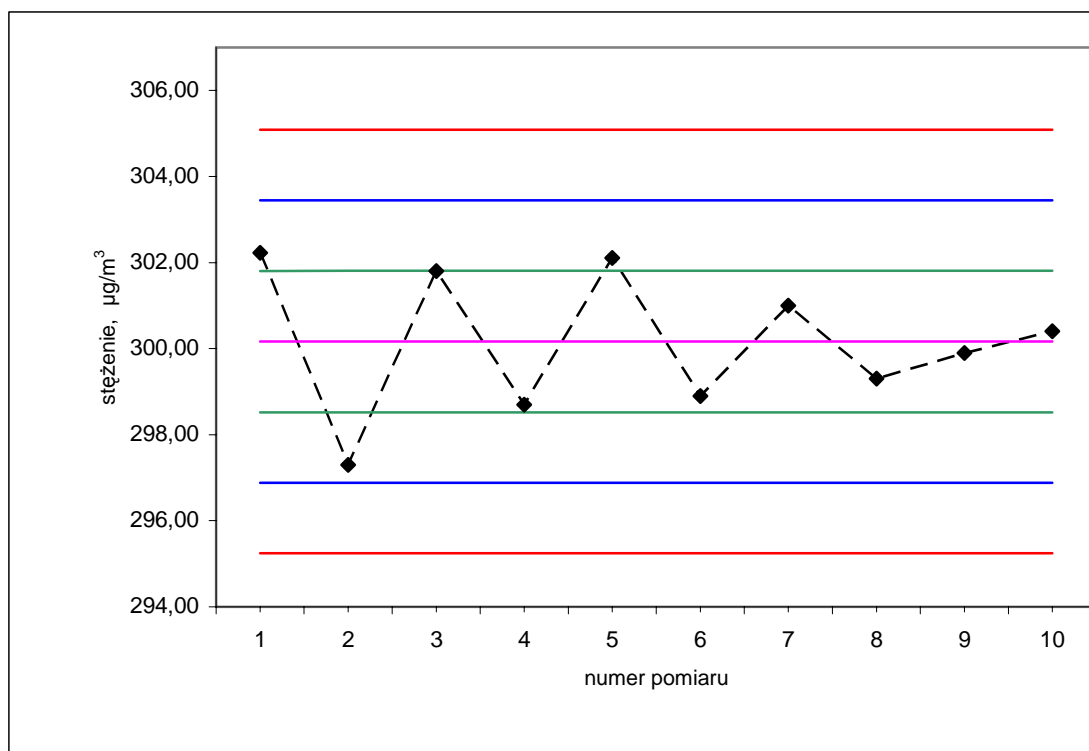
Rysunek 22. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu 10,00 µg/m³



Rysunek 23. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu $50,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$



Rysunek 24. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu $150,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$



Rysunek 25. Karta kontrolna Shewharta oznaczania benzenu o stężeniu $300,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Reasumując, ocena wyników pomiarów za pomocą kart kontrolnych Shewharta potwierdziła poprawność otrzymanych wyników (rysunki od 17 do 25). Otrzymane wyniki przedstawione w formie graficznej dla wszystkich stężeń spełniają kryteria Wheelera. Żaden wynik nie leży poza wyznaczonymi granicami 3s (kolor czerwony). Dwa spośród trzech kolejnych wyników nie leżą po tej samej stronie linii centralnej (kolor fioletowy) pomiędzy granicami 2s i 3s (kolor niebieski i czerwony). Cztery spośród pięciu kolejnych wyników nie leżą po tej samej stronie linii centralnej pomiędzy granicami 1s i 2s (kolor zielony i niebieski) oraz osiem kolejnych wyników nie leży pomiędzy linią centralną, a granicą 1s.

4.11. Prezentacja i omówienie wyników

Celem pracy było opracowanie metodyki ilościowego oznaczania wytypowanych lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych, pobieranych za pomocą układu do ciągłego pobierania na modelowym stanowisku do przeprowadzania testów spalania.

Aby osiągnąć cel przeprowadzono testy spalania różnych paliw stałych o różnych właściwościach (tabela 16) na stanowisku badawczym opisanym w punkcie 4.2., z zastosowaniem układu do ciągłego pobierania próbek gazowych opisanego w punkcie 4.3. Sprawność cieplna kotła podczas testów spalania wynosiła od 76% do 84%. Podczas testów spalania prowadzony był ciągły pomiar stężenia składu spalin, w tym zawartości tlenu. Wyniki przedstawiono w tabeli 58.

Ze względu na emisję pyłu powstającego podczas spalania, był on zatrzymywany na filtrze pyłowym a spaliny pobierano do worków tedlarowych, a następnie do rurek sorpcyjnych zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.4. oraz zgodnie ze schematem analitycznym przedstawionym na rysunku 14. Pobrane próbki gazowe-spaliny analizowano metodą chromatografii gazowej (punkt 4.5.). Analizę ilościową prowadzono metodą wzorca zewnętrznego, zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.8. W wyniku przeprowadzonych analiz chromatograficznych próbek spalin uzyskano informacje o stężeniu lotnych związków organicznych powstałych w procesie spalania paliw stałych (tabela od 45 do 48). Z uwagi na różną zawartość tlenu w pobranych próbkach spalin oraz w celu porównania wielkości stężeń lotnych związków organicznych, wyniki te przeliczono na standardową zawartość tlenu wynoszącą 10% (wzór 17). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach 59 i 60.

$$x_{io} = x_i \times \left[\frac{21 - O_s}{21 - O_m} \right] \quad (17)$$

gdzie:

- x_{io} - stężenie lotnych związków organicznych w spalinach przy standardowej zawartości w nich tlenu, mg/m^3 (od C_2 do C_4), $\mu\text{g/m}^3$ (od C_5)
- x_i - stężenie lotnych związków organicznych w spalinach obliczone wg wzoru 4, mg/m^3 (od C_2 do C_4), $\mu\text{g/m}^3$ (od C_5)

- O_s - standardowa zawartość tlenu w gazach odlotowych, % objętościowy
- O_m - zawartość tlenu w gazach odlotowych (zmierzona lub obliczona),
% objętościowy

Tabela 58. Sprawność cieplna kotła oraz oznaczona zawartość tlenu w spalinach na stanowisku badawczym podczas spalania paliw stałych

Rodzaj paliwa		Sprawność cieplna, [%]	Zawartość tlenu, [% v/v]
Węgiel kamienny		83,4	16,70
Węgiel brunatny		79,6	7,96
Biomasa stała do celów energetycznych	Słoma rzepakowa	81,7	10,02
	Słoma pszenno-żytnia	84,2	7,70
	Zrębki drewna liściastego	73,5	18,30
	Drewno sosnowe	76,2	14,86
	Drewno bukowe	82,1	11,70

Przeprowadzone badania wskazują, że wartości stężenia lotnych związków organicznych są bardzo zróżnicowane i zależą od charakteru spalanego paliwa. W badanych paliwach stwierdzono występowanie lotnych związków organicznych na poziomie od 79 mg/m³ do 763 mg/m³ w zależności od rodzaju paliwa (rysunek 26).

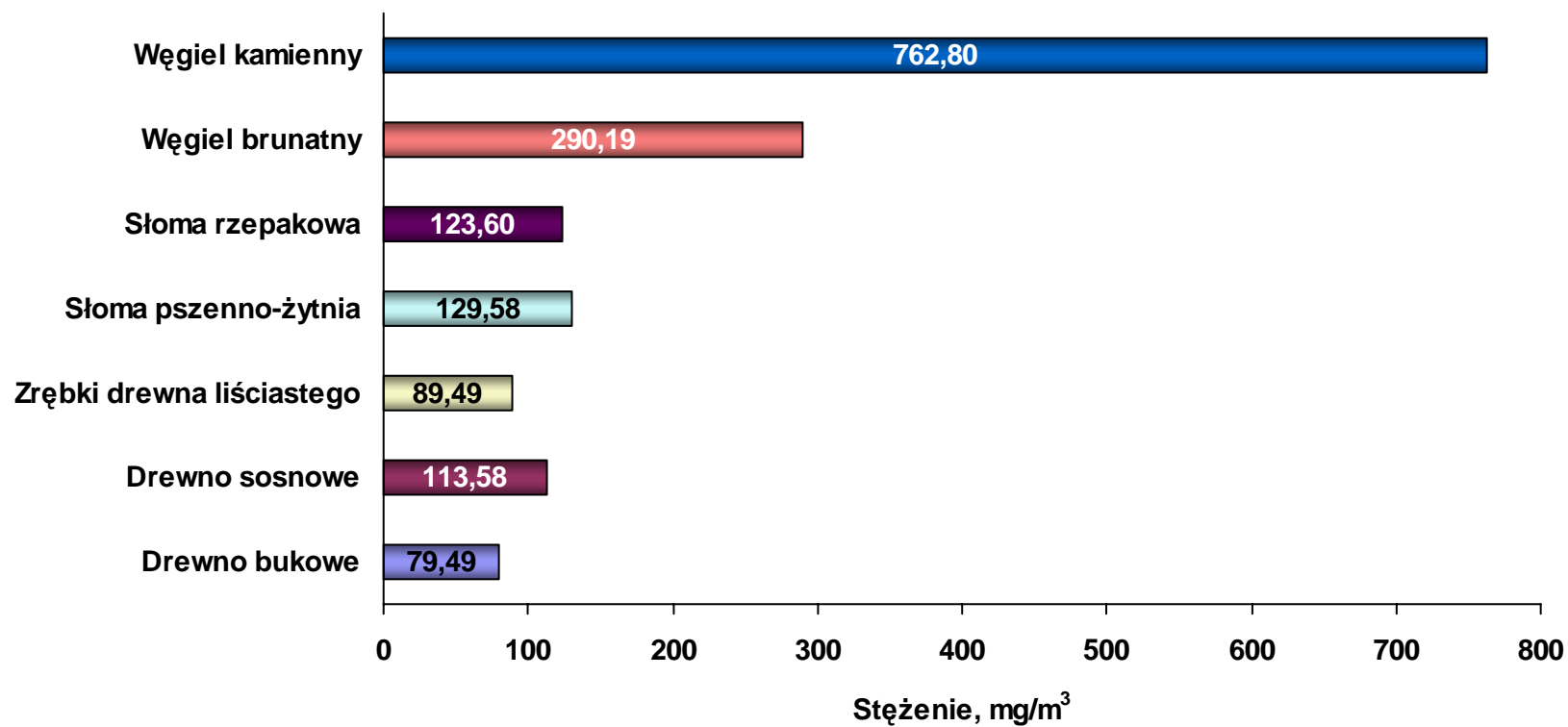
Największe stężenie tych związków było charakterystyczne dla spalanego węgla kamiennego i wynosiło 762,80 mg/m³. W węglu brunatnym ich stężenie wynosiło 290,19 mg/m³. Zawartość ich była znacznie mniejsza w przypadku biomasy stałej, i tak dla słomy pszenno-żytnej wynosiła 129,58 mg/m³, słomy rzepakowej 123,60 mg/m³, drewna sosnowego 113,58 mg/m³, zrębków drewna liściastego 89,49 mg/m³, drewna bukowego 79,49 mg/m³.

Tabela 59. Stężenie lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ powstałych podczas spalania paliw stałych

Oznaczany związek	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Biomasa stała do celów energetycznych				
			Słoma rzepakowa	Słoma pszenno-żytnia	Zrębki drewna liściastego	Drewno sosnowe	Drewno bukowe
			Stężenie w przeliczeniu na 10% tlenu, [mg/m ³]				
etylen	467,09	124,64	59,84	71,91	30,59	40,49	41,43
etan	172,01	77,64	29,41	29,14	27,62	33,99	17,79
propylen	82,81	43,44	15,78	13,10	16,38	21,70	10,57
propan	23,13	30,78	12,07	10,80	7,82	10,44	5,07
butan	16,32	13,11	6,22	4,47	6,93	6,74	3,44
suma	761,36	289,61	123,32	129,42	89,34	113,36	78,30

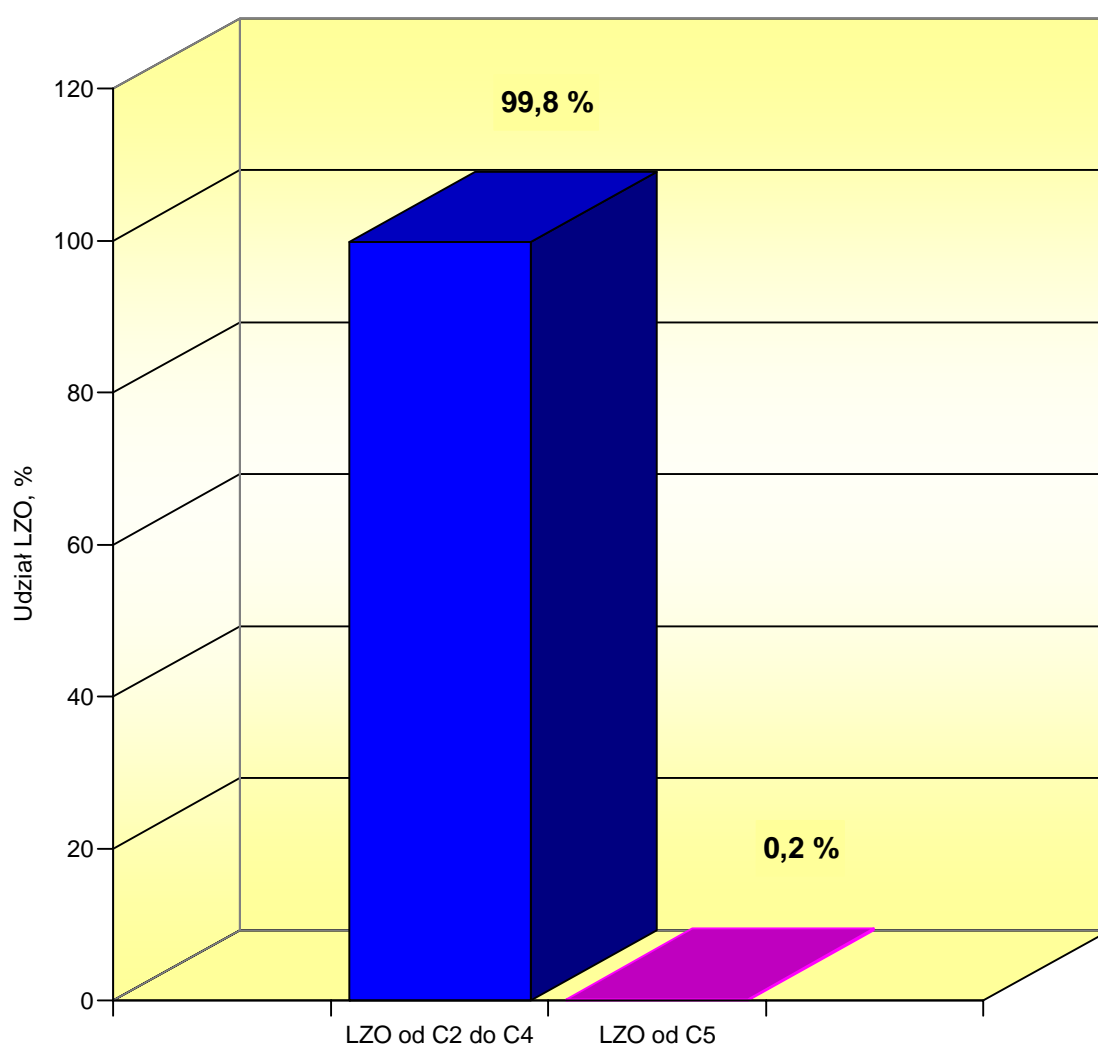
Tabela 60. Stężenie lotnych związków organicznych od C₅ powstałych podczas spalania paliw stałych

Oznaczany związek	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Biomasa stała do celów energetycznych				
			Słoma rzepakowa	Słoma pszenno-żytnia	Zrębki drewna liściastego	Drewno sosnowe	Drewno bukowe
			Stężenie w przeliczeniu na 10% tlenu, [µg/m ³]				
pentan	45,07	43,25	3,13	3,15	6,64	1,90	5,48
2-metylopentan	39,50	34,87	4,54	6,72	7,13	2,04	5,07
heksan	32,74	2,94	2,20	4,91	4,81	6,83	2,06
cykloheksan	31,52	2,42	1,35	1,95	7,05	5,97	1,53
benzen	450,33	219,46	124,15	70,14	35,04	90,74	78,41
heptan	42,98	13,12	18,37	3,16	6,48	4,77	8,01
toluen	240,26	122,86	65,66	36,86	18,29	43,28	42,62
oktan	80,66	6,93	8,53	2,07	7,05	10,83	1,87
(m+p)-ksylen	192,17	103,15	24,42	14,75	9,70	28,25	15,42
nonan	64,75	1,38	4,16	3,21	5,54	2,10	3,73
o-ksylen	22,05	17,24	5,21	2,42	11,24	9,50	10,21
propylobenzen	44,97	0,95	5,43	2,00	6,80	3,37	4,87
1,3,5-trimetylobenzen	51,96	3,93	2,74	1,51	6,68	3,06	4,39
dekan	65,77	4,66	4,89	4,66	7,99	1,85	6,02
1,2,4-trimetylobenzen	40,24	3,71	3,81	1,23	6,80	2,67	4,36
suma	1444,97	580,87	278,59	159,75	147,24	217,16	194,05



Rysunek 26. Stężenie lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych

Szczegółowa analiza stężeń wytypowanych lotnych związków organicznych wskazuje, że przeważającą ilość stanowią lotne związki organiczne od C₂ do C₄ bez względu na rodzaj spalanego paliwa (tabela 59). Udział procentowy tej grupy związków w całkowitej ilości oznaczonych LZO wynosił 99,8% (rysunek 27).



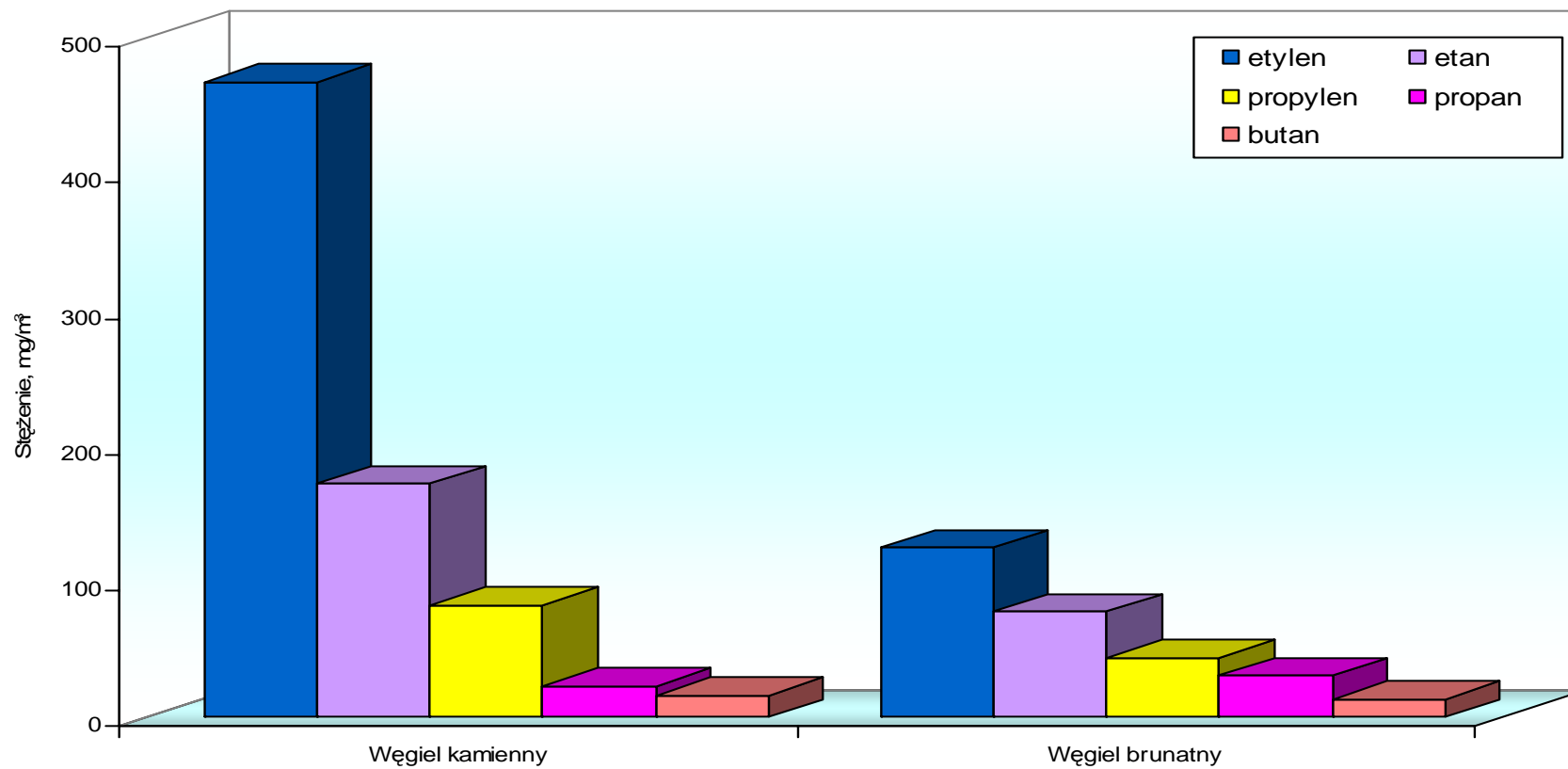
Rysunek 27. Udział procentowy lotnych związków organicznych w spalinach

Wykorzystując obliczone zawartości lotnych związków organicznych dokonano porównania otrzymanych profili stężeń. Jak wcześniej wspomniano stężenie oznaczonych lotnych związków organicznych jest znacznie zróżnicowane, w zależności od charakteru paliwa.

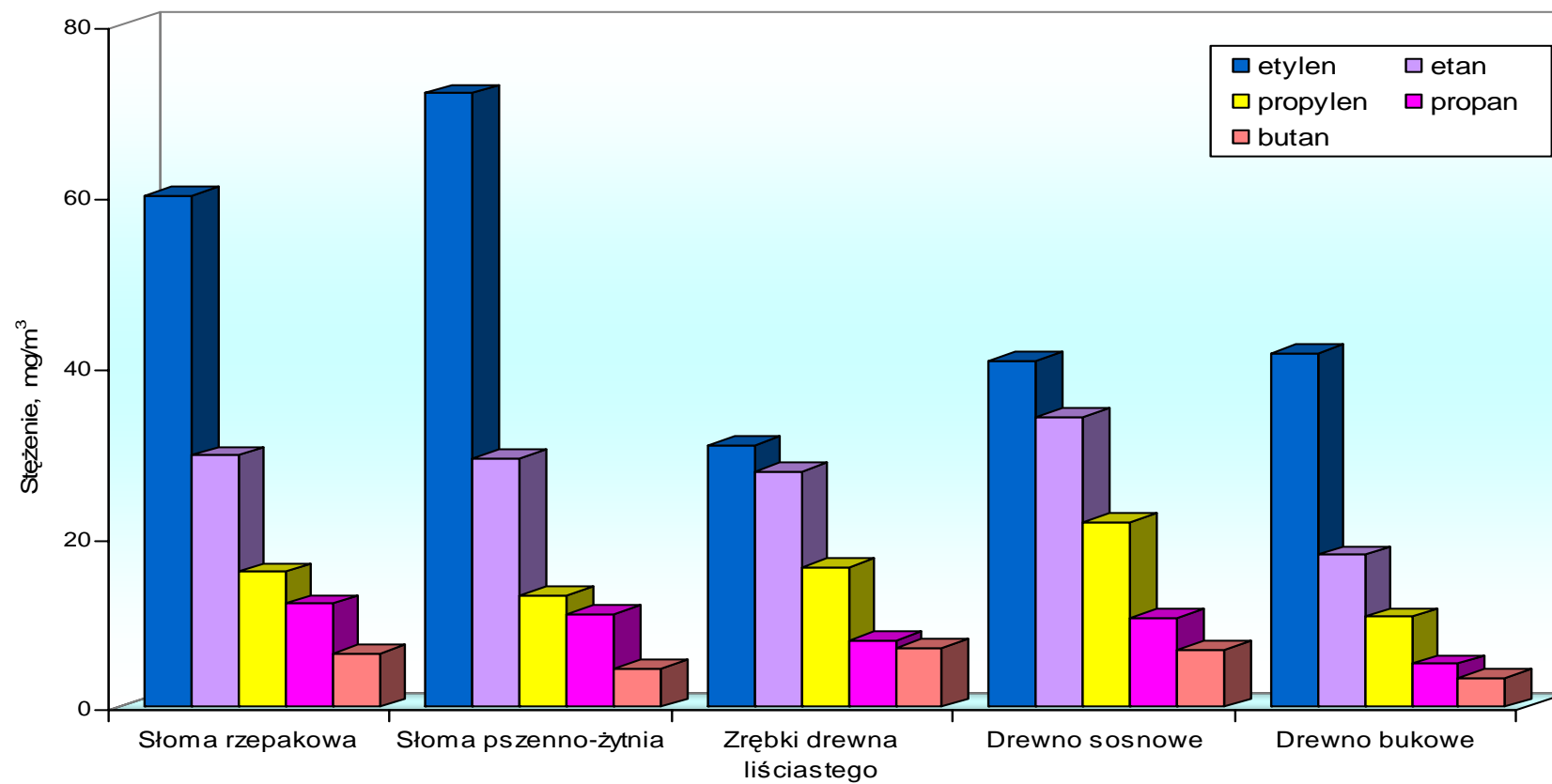
Lotne związki organiczne od C₂ do C₄

Stężenie lotnych związków organicznych kształtuje się na poziomach przedstawionych na rysunkach 28 i 29, a ich udział procentowy na poziomach przedstawionych na rysunku 30. W badanych spalinach pochodzących ze spalania węgla brunatnego i kamiennego stwierdzono występowanie tych związków na poziomie od 289,61 mg/m³ do 761,36 mg/m³. Stężenie to było mniejsze dla biomasy stałej i kształtowało się na poziomie od 78,30 mg/m³ dla drewna bukowego do 129,42 mg/m³ dla słomy pszenno-żytniej. Należy podkreślić, że wśród tych związków bez względu na rodzaj paliwa najwyższym stężeniem charakteryzuje się etylen. W spalinach z węgla kamiennego jego stężenie wynosiło 467,09 mg/m³, co stanowi 61% sumy związków od C₂ do C₄. W przypadku węgla brunatnego 124,64 mg/m³ (43%), natomiast w przypadku biomasy stałej stężenie było znacznie mniejsze i wynosiło od 30,59 mg/m³ dla zrębków drewna liściastego (34%) do 71,91 mg/m³ (56%) dla słomy pszenno-żytniej. Stężenie pozostałych związków jest proporcjonalnie mniejsze, a ich udział procentowy w sumie związków od C₂ do C₄ wynosi od 23% do 31% etanu, od 10% do 19% propylenu, od 3% do 11% propanu i od 3% do 8% butanu w zależności od charakteru paliwa. I tak dla spalin z węgla kamiennego stężenie etanu wynosiło 172,01 mg/m³, propylenu 82,81 mg/m³, propanu 23,13 mg/m³, butanu 16,32 mg/m³. W przypadku spalin z węgla brunatnego stężenie etanu wynosiło 77,64 mg/m³, propylenu 43,44 mg/m³, propanu 30,78 mg/m³, butanu 13,11 mg/m³. Dla spalin z biomasy stałej poziom stężeń był raczej wyrównany i wynosił odpowiednio:

- słoma rzepakowa: 29,41 mg/m³ etanu, 15,78 mg/m³ propylenu, 12,07 mg/m³ propanu oraz 6,22 mg/m³ butanu,
- słoma pszenno-żytnia: 29,14 mg/m³ etanu, 13,19 mg/m³ propylenu, 10,80 mg/m³ propanu oraz 4,47 mg/m³ butanu,



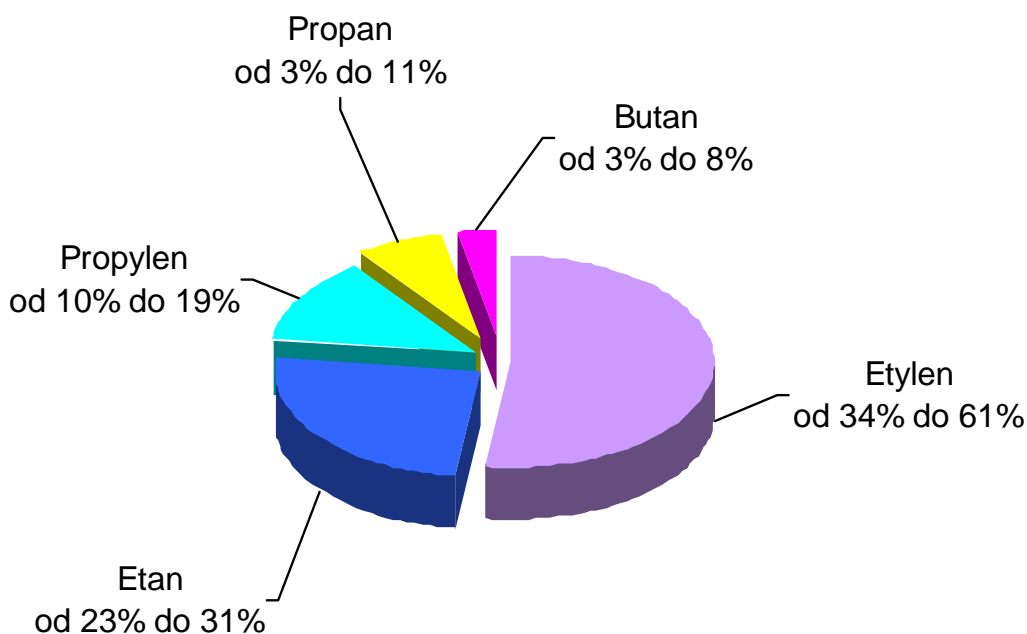
Rysunek 28. Profile stężeń LZO od C₂ do C₄ w spalinach węgla kamiennego i brunatnego



Rysunek 29. Profile stężeń LZO od C₂ do C₄ w spalinach biomasy stałej

- zrębki drewna liściastego: 27,62 mg/m³ etanu, 16,38 mg/m³ propylenu, 7,82 mg/m³ propanu oraz 6,93 mg/m³ butanu,
- drewno sosnowe: 33,99 mg/m³ etanu, 21,70 mg/m³ propylenu, 10,44 mg/m³ propanu oraz 6,74 mg/m³ butanu,

Najmniejszym stężeniem lotnych związków organicznych z grupy C₂ do C₄ charakteryzowały się spaliny z drewna bukowego: 17,79 mg/m³ etanu, 10,57 mg/m³ propylenu, 5,07 mg/m³ propanu oraz 3,44 mg/m³ butanu.



Rysunek 30. Udział procentowy związków w sumie związków od C₂ do C₄

Lotne związki organiczne od C₅

Analiza wartości stężeń wytypowanych lotnych związków organicznych wskazuje że związki z grupy od C₅ bez względu na rodzaj spalane paliwa (tabela 60) stanowią zaledwie 0,2% udziału procentowego w całkowitej ilości oznaczonych LZO (rysunek 27).

Należy podkreślić, że mimo tak małej ich ilości są związkami, które w dużej mierze oddziałują na środowisko, a w szczególności przyczyniają się do powstawania ozonu i smogu fotochemicznego.

Analiza jakościowa metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym próbek spalin paliw stałych wskazuje na obecność lotnych związków organicznych powyżej C₅ oraz takich związków jak fenol i jego alkilopochodne oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich metylowych pochodnych.

Stężenie lotnych związków organicznych od C₅ kształtuje się na poziomach przedstawionych na rysunkach 31 i 32, a ich udział procentowy na poziomach przedstawionych na rysunku 33. W badanych spalinach pochodzących ze spalania węgla brunatnego i kamiennego stwierdzono występowanie tych związków na poziomie 580,87 µg/m³ i 1444,97 µg/m³. Dla biomasy stałej stężenie to było mniejsze i kształtowało się na poziomie od 147,24 µg/m³ dla zrębków drewna liściastego do 278,59 µg/m³ dla słomy rzepakowej. Należy podkreślić, że wśród tych związków bez względu na rodzaj paliwa najwyższym stężeniem charakteryzuje się benzen i jego alkilopochodne (toluen, ksyleny, propylobenzen, trimetylobenzeny). W spalinach z węgla kamiennego stężenie benzenu wynosiło 450,33 µg/m³, co stanowi 31% sumy związków od C₅. W przypadku węgla brunatnego stężenie benzenu wynosiło 219,46 µg/m³ (38%), natomiast w przypadku biomasy stałej stężenie to było znacznie mniejsze i wynosiło od 35,04 µg/m³ dla zrębków drewna liściastego (24%) do 124,15 µg/m³ (45%) dla słomy rzepakowej. Stężenie alkilopochodnych benzenu jest proporcjonalnie mniejsze, a ich udział procentowy w sumie związków od C₅ wynosi od 12% do 24% toluenu, od 4% do 18% (m+p)-ksylenu, od 1% do 8% o-ksylenu, od 2% do 15% propylobenzenu i trimetylobenzenów w zależności od charakteru paliwa. I tak dla spalin z węgla kamiennego stężenie toluenu wynosiło 240,26 µg/m³,

(m+p)-ksylenu 192,17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-ksylenu 22,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, propylobenzenu 44,97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, trimetylobenzenów 92,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

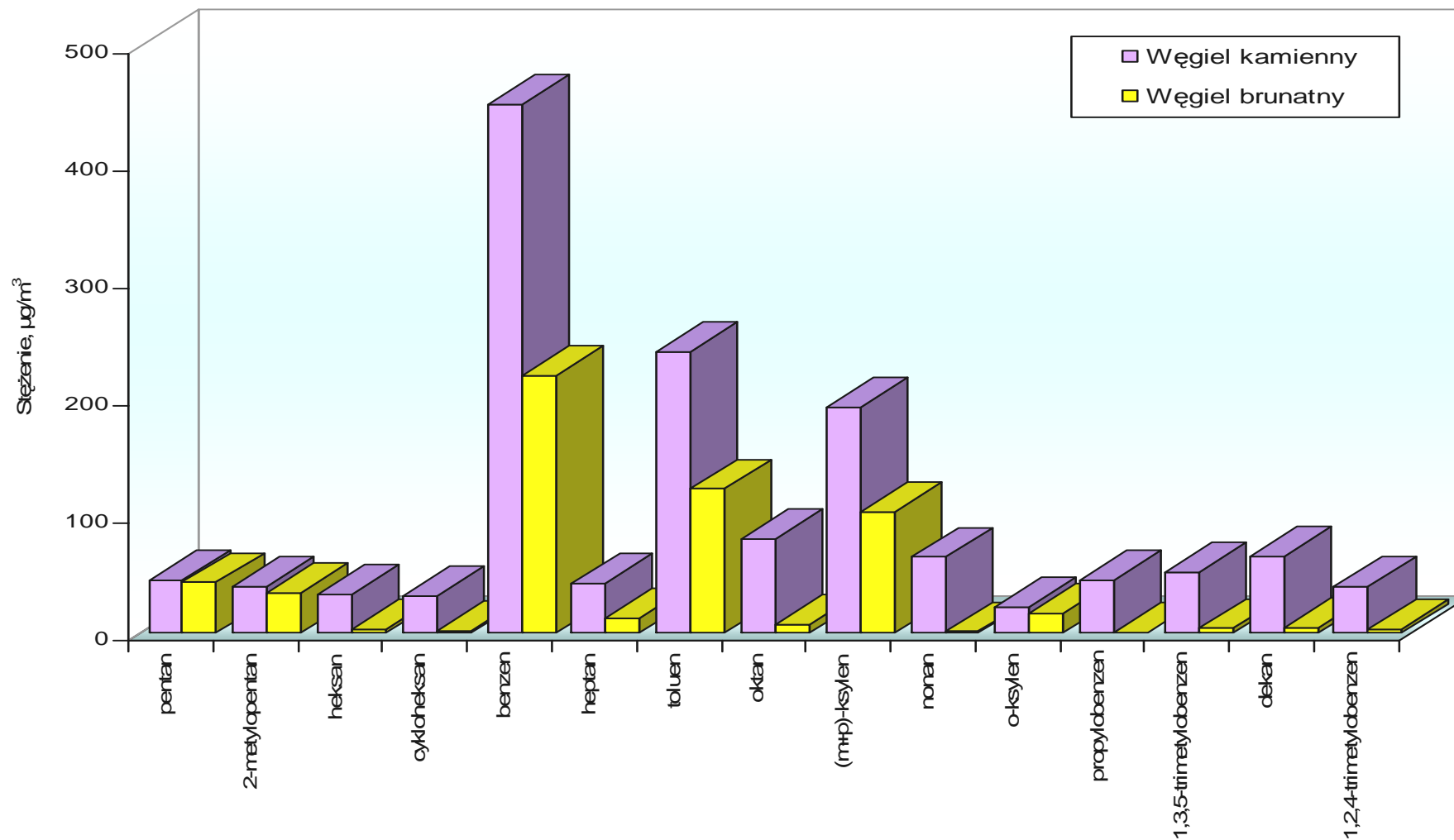
W przypadku spalin z węgla brunatnego stężenie toluenu wynosiło 122,86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (m+p)-ksylenu 103,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-ksylenu 17,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, propylobenzenu 0,95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, trimetylobenzenów 7,64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dla spalin z biomasy stałej poziom stężeń ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) wynosił odpowiednio:

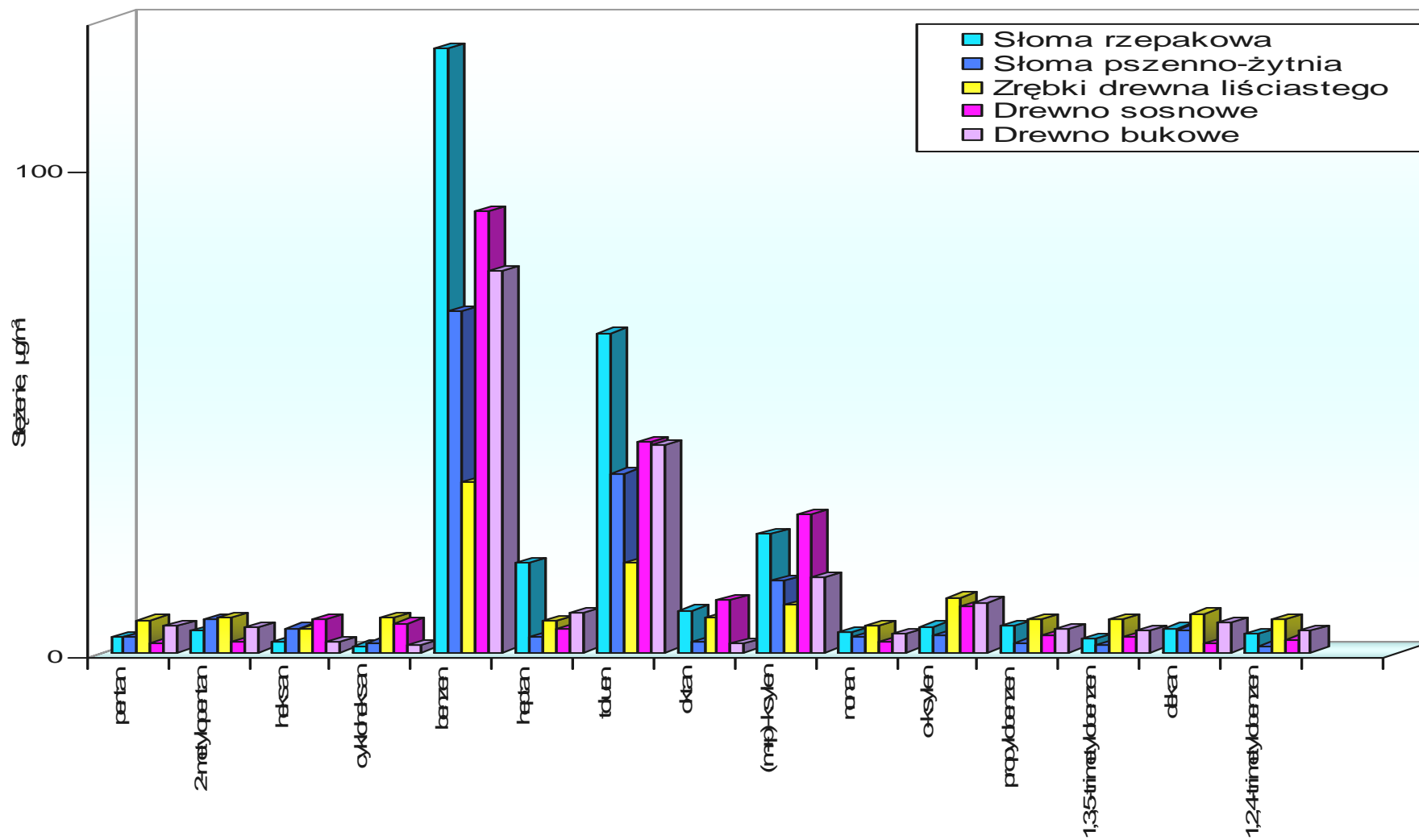
- słoma rzepakowa: toluen 65,66, (m+p)-ksylen 24,42, o-ksylen 5,21, propylobenzen 5,43, trimetylobenzeny 6,55,
- słoma pszenno-żytnia: toluen 36,86, (m+p)-ksylen 14,75, o-ksylen 3,42, propylobenzen 2,00, trimetylobenzeny 2,74,
- drewno sosnowe: toluen 43,28, (m+p)-ksylen 28,25, o-ksylen 9,50, propylobenzen 3,37, trimetylobenzeny 5,73,
- drewno bukowe: toluen 42,62, (m+p)-ksylen 15,42, o-ksylen 10,21, propylobenzen 4,87, trimetylobenzeny 8,75.

Najmniejszym stężeniem pochodnych alkilowych benzenu charakteryzowały się spaliny ze zrębków drewna liściastego, które zawierały 18,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ toluenu, 9,70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (m+p)-ksylenu, 11,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o-ksylenu, 6,80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ propylobenzenu oraz 13,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ trimetylobenzenów.

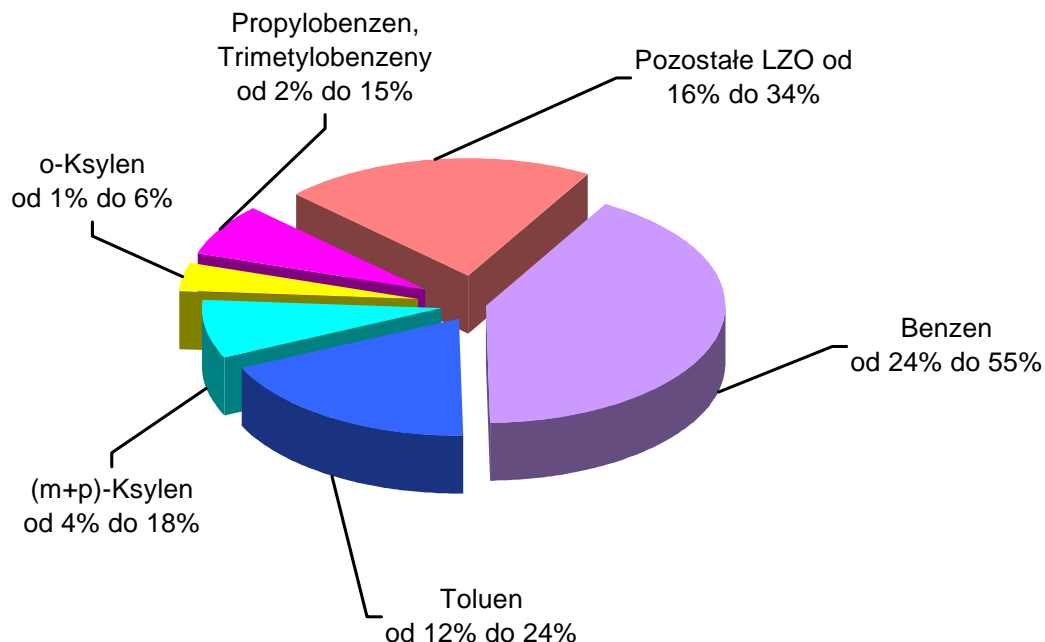
Stężenie pozostałych lotnych związków organicznych z grupy od C_5 (pentanu, 2-metylopentanu, heksanu, cykloheksanu, heptanu, oktanu, nonanu, dekanu) kształtuje się na poziomach 402,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w przypadku węgla kamiennego, co stanowi 27% sumy związków od C_5 . Dla węgla brunatnego 109,57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (18%), natomiast w przypadku biomasy stałej stężenie było znacznie mniejsze i wynosiło od 29,84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla słomy pszenno-żytniej (23%) do 52,69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (34%) dla zrębków drewna liściastego.



Rysunek 31. Profile stężeń LZO od C₅ w spalinach węgla kamiennego i brunatnego



Rysunek 32. Profile stężeń LZO od C₅ w spalinach biomasy stałej



Rysunek 33. Udział procentowy związków w sumie związków od C₅

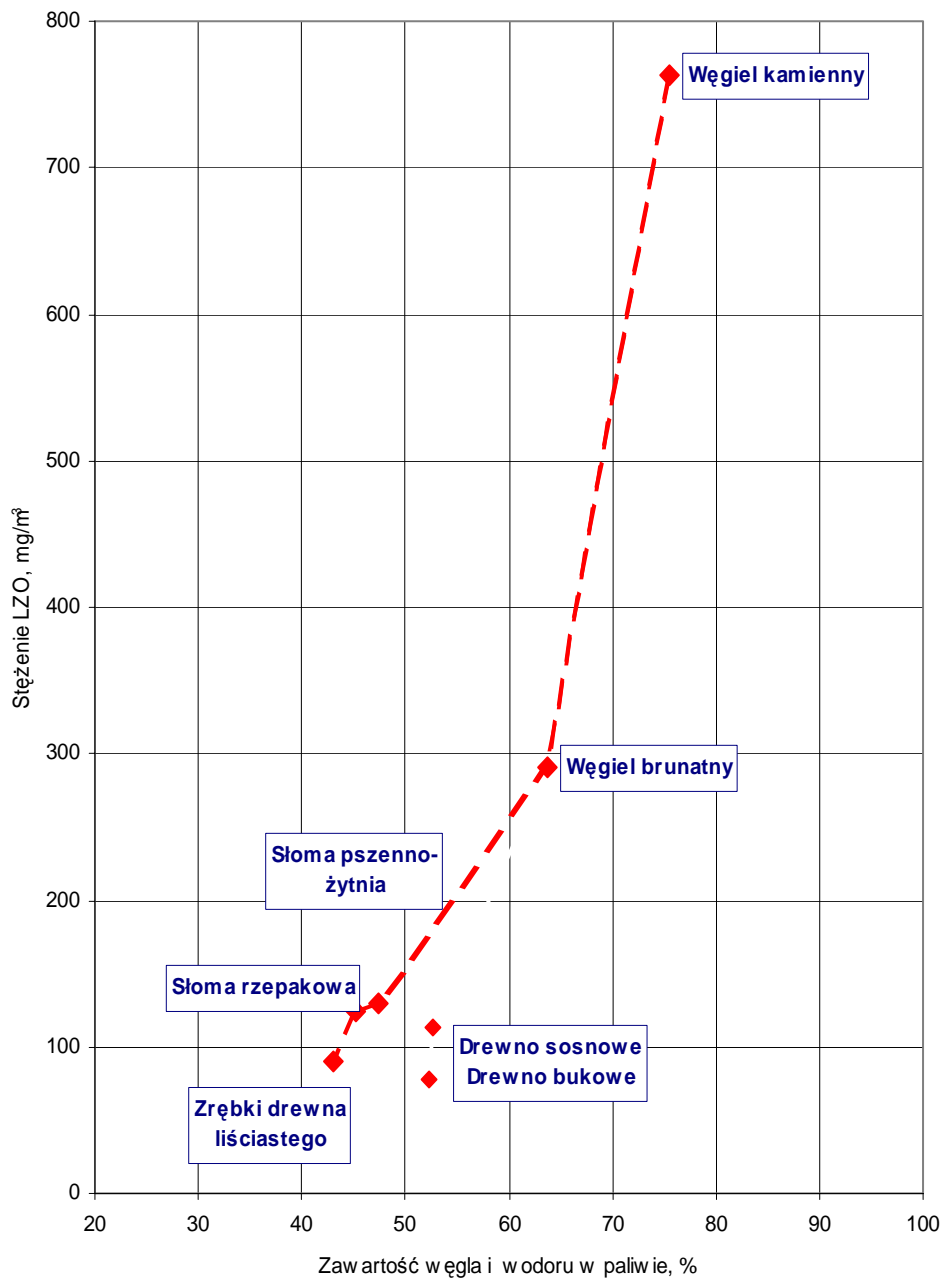
Właściwości fizykochemiczne paliw (tabela 16) a także zawartość w nich węgla, wodoru i azotu, które tworzą masę organiczną paliwa, a razem z siarką substancją palną paliwa, decydują o efektywności procesu spalania. O ilości powstającej podczas spalania materii organicznej, w głównej mierze węglowodorów (lotnych związków organicznych), decyduje zawartość węgla i wodoru. Stężenie lotnych związków organicznych w funkcji zawartości węgla i wodoru w paliwie kształtuje się na poziomach przedstawionych na rysunku 34. I tak podczas spalania węgla kamiennego ich stężenie jest największe i wynosi 762,8 mg/m³ przy zawartości węgla i wodoru 75,53%. W przypadku węgla brunatnego stężenie LZO wynosi 290,19 mg/m³ przy zawartości węgla i wodoru 63,70%.

Natomiast w przypadku biomasy stałej stężenie LZO jest mniejsze i waha się w granicach od 78,49 mg/m³ dla drewna bukowego (zawartość węgla i wodoru

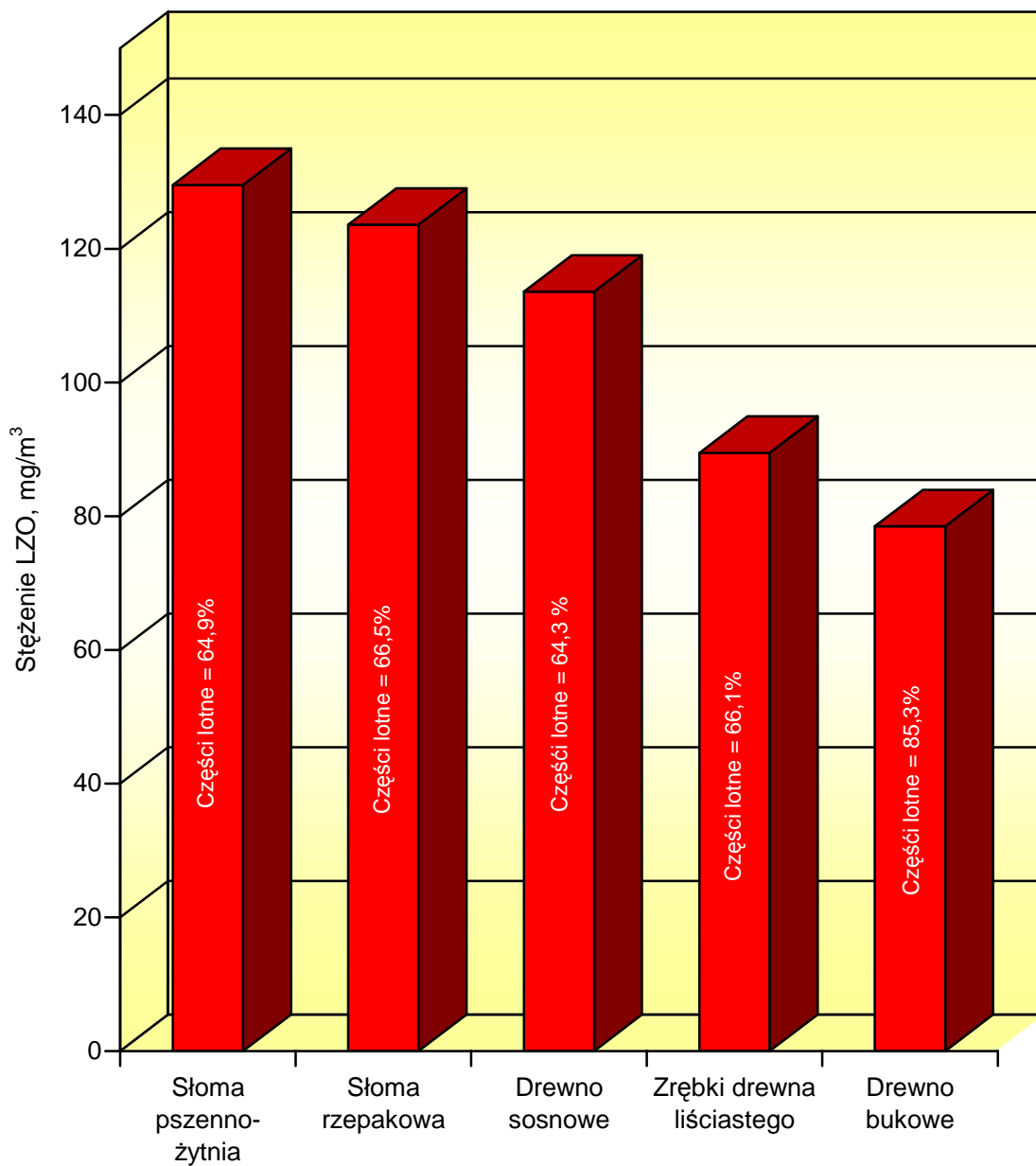
52,23%) do 129,55 mg/m³ dla słomy pszenno-żytniej (zawartość węgla i wodoru 47,31%). Dlatego też im wyższa jest zawartość węgla i wodoru w paliwie tym stężenie lotnych związków organicznych jest ogólnie większe.

Zbadano jak na stężenie LZO w spalinach wpływa zawartość części lotnych w paliwie. Z uwagi na różny charakter paliw stałych (węgiel, biomasa) analizie poddano biomasę stałą (rysunek 35). Stwierdzono, że nie ma wyraźnej korelacji między ilością oznaczonych LZO i ilością części lotnych w paliwie, ale najniższa zawartość LZO występowała w drewnie bukowym, które miało najwyższą zawartość części lotnych.

Reasumując, stężenie wytypowanych do badań lotnych związków organicznych oznaczonych w próbkach spalin pobranych podczas spalania paliw stałych zależy od właściwości fizykochemicznych paliw i warunków procesu ich spalania. Należy podkreślić, że na ostateczny wynik oznaczenia ilościowego lotnych związków organicznych może mieć wpływ sposób pobierania próbek spalin. Dlatego podczas badań starano się pobrać reprezentatywną próbkę spalin (w całym czasie testu spalania).



Rysunek 34. Stężenie lotnych związków organicznych w funkcji zawartości węgla i wodoru w paliwie



Rysunek 35. Stężenie lotnych związków organicznych w funkcji zawartości części lotnych w biomacie stałej

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku przystąpienia Polski do Unii Europejskiej i zgodnie z wymaganiami Dyrektywy 96/62/EC w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń, niezbędne stało się podjęcie działań dotyczących monitorowania oraz panowanie nad procesami produkcyjnymi w celu systematycznej redukcji emisji zanieczyszczeń. Również w myśl Rozporządzenia nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady Europy z 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR) z różnych źródeł, Polska podjęła działania w tym kierunku. Większość danych w rejestrze dotyczy stacjonarnych źródeł zanieczyszczeń, zawiera on bazy danych z informacjami nt. poszczególnych substancji, m.in. niemetanowych lotnych związków organicznych. Konstruowanie i wdrażanie rejestru PRTR umożliwia jednostkom administracji rządowej i samorządowej monitorowanie powstawania, uwalniania i ostatecznego miejsca docierania różnych zanieczyszczeń.

W związku z dużym znaczeniem jakie ma ochrona przed zanieczyszczeniami zdolnymi do tworzenia ozonu troposferycznego, czyli lotnymi związkami organicznymi, w swojej pracy podjęłam działania zmierzające do opracowania metody ilościowego oznaczania wytypowanych lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ oraz od C₅ powstałych podczas spalania paliw stałych na modelowym stanowisku do przeprowadzania testów spalania.

Metodę tę zweryfikowano analizując pobrane próbki spalin powstałe podczas testów spalania wytypowanych paliw stałych: węgla kamiennego i brunatnego oraz biomasy stałej (drewno sosnowe i bukowe, zrębki drewna liściastego oraz słoma rzepakowa i pszenno-żytnia). Właściwości fizykochemiczne tych paliw podano w tabeli 16. Ich spalanie przeprowadzono na modelowym stanowisku badawczym IChPW (rysunek 3) pobierając próbki gazowe za pomocą układu składającego się z umieszczonej w emitorze sondy oraz układu do pobierania próbek gazowych (LZO). Ze względu na emisję pyłu powstałą podczas spalania układ ten składał się z filtra pyłowego, osuszacza (w celu wyeliminowania stosunkowo niskiej zawartości wody powstałej w procesie spalania paliw stałych) oraz worków tedlarowych (rysunek 4).

W celu oznaczania lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ zastosowano pobieranie próbek do worków tedlarowych i ich analizę za pomocą chromatografii gazowej (punkt 4.5.1.). Natomiast w celu oznaczenia lotnych związków organicznych od C₅ zastosowano pobieranie próbek z worków tedlarowych do rurek sorpcyjnych metodą aspiracyjną, desorpcję termiczną zaadsorbowanych związków i ich analizę metodą chromatografii gazowej (punkt 4.5.1.)

W celu potwierdzenia identyfikacji oznaczanych analitów przeprowadzono analizę jakościową wykorzystując metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (punkt 4.5.2.). Za pomocą tej metody stwierdzono obecność lotnych związków organicznych od C₅, jak również związków takich jak fenol i jego alkilopochodne oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i ich metylowe pochodne.

Opracowana metoda analizy ilościowej pozwoliła na dokładne oznaczenie stężenia wytypowanych lotnych związków organicznych (etylenu, etanu, propylenu, propanu, butanu, pentanu, heksanu, cykloheksanu, benzenu, heptanu, 4-metyloheptanu, toluenu, oktanu, m-ksylenu, p-ksylenu, nonanu, o-ksylenu, propylobenzenu, 1,3,5-trimetylobenzenu, dekanu, 1,2,4-trimetylobenzenu) powstałych podczas spalania paliw stałych.

Przeprowadzona analiza ilościowa metodą GC-MS wytypowanej próbki spalin powstałych podczas spalania węgla kamiennego potwierdziła poprawność metody, a różnica pomiędzy otrzymanymi wynikami metodą GC-MS i TDGC nie przekracza 2%.

Schemat opracowanej procedury oznaczania lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych przedstawiono na rysunku 14.

Zastosowanie opracowanej metody do wyznaczenia stężenia LZO w spalinach powstałych podczas spalania paliw stałych o różnych właściwościach umożliwi badania emisyjności tych paliw i ich ocenę ze względu na zanieczyszczenie środowiska.

Opracowana metoda oznaczania ilościowego charakteryzuje się:

- zdolnością do rozróżniania i oznaczania składników w złożonej mieszaninie w zakresie pomiarowym wynoszącym od 5 do 200 mg/m³ dla związków od C₂ do C₄ oraz od 1 µg/m³ do 300 µg/m³ dla związków od C₅,

- precyzją wyrażoną przez współczynnik zmienności CV nie przekraczającą wartości 3% dla wszystkich wyznaczonych składników,
- dokładnością (poprawnością) wyrażoną jako procent odzysku mieszczący się w granicach od 99,0% do 100,6% dla materiałów odniesienia związków od C₂ do C₄ oraz wynoszący od 97% do 102% dla materiałów odniesienia związków od C₅, co jest zgodne z założonym przedziałem odzysku pomiędzy 95% a 105%,
- liniowością w zakresie pomiarowym metody dla każdego z wytypowanych związków. Liniowość została przedstawiona jako zależność sygnału detektora płomieniowo-jonizacyjnego i stężenia,
- granicą wykrywalności dla związków od C₂ do C₄ wynoszącą od 0,0392 mg/m³ dla propanu do 0,0688 mg/m³ dla etylenu oraz dla związków od C₅ wynoszącą od 0,0107 µg/m³ dla dekanu do 0,0352 µg/m³ dla (m+p)-ksylenu (tabela 42),
- granicą oznaczalności dla związków od C₂ do C₄ wynoszącą od 0,1176 mg/m³ dla propanu do 0,2064 mg/m³ dla etylenu oraz dla związków od C₅ wynoszącą od 0,0321 µg/m³ dla dekanu do 0,1056 µg/m³ dla (m+p)-ksylenu (tabela 42),
- niepewnością rozszerzoną nie przekraczającą 20% wyniku oznaczenia.

Ocena wyników pomiarów za pomocą kart kontrolnych Shewharta potwierdziła poprawność otrzymanych wyników. Otrzymane wyniki przedstawione w formie graficznej dla wszystkich stężeń spełniają one kryteria Wheelera. Żaden wynik nie leży poza wyznaczonymi granicami 3s (kolor czerwony). Dwa spośród trzech kolejnych wyników nie leżą po tej samej stronie linii centralnej (kolor fioletowy) pomiędzy granicami 2s i 3s (kolor niebieski i czerwony). Cztery spośród pięciu kolejnych wyników nie leżą po tej samej stronie linii centralnej pomiędzy granicami 1s i 2s (kolor zielony i niebieski) oraz osiem kolejnych wyników nie leży pomiędzy linią centralną, a granicą 1s.

Stężenie wytypowanych do badań lotnych związków organicznych oznaczonych w próbkach spalin pobranych podczas spalania paliw stałych zależy od rodzaju i właściwości fizykochemicznych tych paliw oraz warunków procesu spalania.

Należy podkreślić, że na ostateczny wynik oznaczenia ilościowego lotnych związków organicznych ma wpływ sposób pobierania próbek spalin. Dlatego podczas badań starano się pobrać reprezentatywną próbkę spalin (w całkowitym czasie testu spalania), czyli tak pobierać próbki, aby warunki ich pobierania nie wpływały na ilość oznaczanych związków.

Porównanie wyników uzyskanych opracowaną metodą wykazało, że podczas spalania największym stężeniem LZO charakteryzowały się spaliny pobrane podczas spalania węgla kamiennego, a najmniejszym zrębki drewna liściastego. Przeprowadzone badania wskazują, że wartości stężenia lotnych związków organicznych są bardzo zróżnicowane i zależą od charakteru spalanego paliwa. Stężenie lotnych związków organicznych jest uzależnione od zawartości węgla i wodoru w paliwie.

Analiza wartości stężeń wytypowanych lotnych związków organicznych wskazuje, że przeważającą ilość stanowią lotne związki organiczne od C₂ do C₄ bez względu na rodzaj spalanego paliwa. Udział procentowy tej grupy związków w całkowitej ilości oznaczonych LZO wynosił 99,8%.

Wśród związków od C₂ do C₄, bez względu na rodzaj paliwa, najwyższym stężeniem charakteryzuje się etylen, co stanowi od 31% do 61% sumy oznaczanych związków.

Wśród związków z grupy od C₅, bez względu na rodzaj spalanego paliwa, najwyższym stężeniem charakteryzuje się benzen i jego alkilopochodne (toluen, ksyleny, propylobenzen, trimetylobenzeny).

Przeprowadzone badania stanowią podstawę do wyciągnięcia następujących wniosków:

- **Opracowany sposób pobierania próbek ze spalin pozwala na pobieranie reprezentatywnej próbki,**
- **Zastosowanie nowoczesnych technik chromatograficznych pozwala na pewną identyfikację i dokładne oznaczenie ilościowe składników złożonej mieszaniny,**

- Zastosowanie opracowanej metodyki pobierania i analizy spalin powstałych podczas spalania paliw stałych w modelowym stanowisku potwierdziło jej przydatność do oceny wielkości stężenia wytypowanych lotnych związków organicznych,
- Opracowana metoda umożliwia ocenę paliw stałych pod względem ich wpływu na zanieczyszczenie środowiska lotnymi związkami organicznymi,
- Wyniki badań potwierdziły nieodzowność monitorowania ilości emitowanych lotnych związków organicznych jako prekursorów tworzenia ozonu i smogu.

6. LITERATURA

- [1] Kłokocka M.: Ochrona Powietrza, **6**, 206, 1998
- [2] Ministerstwo Środowiska: Polityka Ekologiczna Państwa w latach 2009-2012 z perspektywą do roku 2016, Warszawa 2008
- [3] Licki J., Chmielewski A.G., Iller E., Zimek Z., Mazurek J., Sobolewski L.: Applied Energy, **75**, 145, 2003
- [4] Kubica K., Zawiejska A.: Karbo-Energochemia-Ekologia, **1**, 11, 1997
- [5] Kordas T., Kubica K., Waliczek D.: Prace niepublikowane IChPW – Metody oznaczania pyłu i zanieczyszczeń organicznych w aspekcie dyrektyw UE, 2000
- [6] Kubica K., Kordas T., Szapska B.: Prace niepublikowane IChPW – Opracowanie założeń procedury oznaczania NMLZO w gazach odlotowych, 2000
- [7] Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości z 1979 r. – Konwencja Genewska (Dz. U. 1985 nr 60, poz. 311)
- [8] Protokół Konwencji Genewskiej w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości dotyczący finansowania wspólnego programu monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń na dalekie odległości w Europie - EMEP (Dz.U. 1988 nr 40, poz. 313)
- [9] Konwencja Wiedeńska w sprawie ochrony warstwy ozonowej (Dz. U. 1992 nr 98, poz. 488)
- [10] Ramowa Konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu – UN FCCC (Dz. U. 1996 nr 53, poz. 239)
- [11] GUS: Ochrona środowiska 2007, Warszawa 2007
- [12] Dyrektywa 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 23 października 2001r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania (Dyrektywa LCP), Official Journal L 309, 0001-0021

- [13] Rozporządzenie (WE) Nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń, L33, 1-17
- [14] Rozporządzenie (WE) Nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH)
- [15] CERCLA priority List of Hazardous Substances, Departament of Health and Human Services in cooperation with the U.S. Environmental Protection Agency, November 1997
- [16] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. 2002 nr 217, poz. 1833)
- [17] US EPA Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, method TO-14, EPA-600/4-84-041, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1984
- [18] Directive 1999/13/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal of the European Communities Nr L 85, 1, 1999/03/29
- [19] Directive 2004/42/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal of the European Communities Nr L 143, 87, 2000/04/30
- [20] UNECE: Protocol to the 1979 Convention on long-range transboundary air pollution concerning the control of emissions of Volatile Organic Compounds or their transboundary fluxes, 1999,
- [21] Derwent R.G., Jenkin M.E., Saunders S.M.: Atmos.Environ., **30** (2), 181, 1996
- [22] Seinfeld J.H.: Science (Washington D.C.), **243**, 745, 1989
- [23] Theloke J., Friedrich R.: Atmos. Environ., **41**, 4148, 2007
- [24] Dokument EB.AIR/WG.3/r20-UN/ECE
- [25] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 17 grudnia 2008 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz.U. 2008 nr 5, poz. 31)
- [26] UNECE: The 1991 Geneva Protocol concerning the Control of Emissions of Volatile Organic Compounds or their Transboundary Fluxes, 2004

- [27] UNECE: The 1999 Göthenburg Protocal to Abate Acidification Eutrophication and Ground-level Ozone, 2004
- [28] Rada Ministrów: II Polityka Ekologiczna Państwa, Warszawa, czerwiec 2000
- [29] Rada Ministrów: Polityka Ekologiczna Państwa na lata 2003-2006 z uwzględnieniem perspektyw na lata 2007-2010, Warszawa grudzień 2002
- [30] European Environment Agency: Annual European Community LRTAP Convention Emission Inventory report 1990-2005
- [31] EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook – 3rd edition, September 2003 Update, Technical report No 30. CORINAR 1990 Summary of Emissions by Activity for Europe
- [32] GUS: Ochrona środowiska 2003, Warszawa 2003
- [33] GUS: Rocznik statystyczny 2003, Warszawa 2003
- [34] GUS: Rocznik statystyczny 2007, Warszawa 2007
- [35] Wadden R.A., Scheff P.A., Uno I.: Atmos.Environ., **28**, 2507, 1994
- [36] Brancaleoni E., Scovaventi M., Frattoni M., Mabilia R., Ciccioili P.: J.Chromatogr. A, **845**, 317, 1999
- [37] Atkinson R.: Atmos. Environ., **34**, 2063, 2000
- [38] Tolanaï B., Hlavay J., Moller D., Prumke H-J., Backer H., Dostler M.: Microchem. J., **67**, 163, 2000
- [39] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2003 nr 1 poz. 12)
- [40] PN-EN ISO 16017-1:2006 Powietrze wewnątrz, atmosferyczne i na stanowiskach pracy. Pobieranie próbek i analiza lotnych związków organicznych z wykorzystaniem rurki sorpcyjnej/desorpcji termicznej/kapilarnej chromatografii gazowej. Część 1: Aspiracyjne pobieranie próbek.
- [41] PN-EN ISO 16017-2:2006 Powietrze wewnątrz, atmosferyczne i na stanowiskach pracy. Pobieranie próbek i analiza lotnych związków organicznych z wykorzystaniem rurki sorpcyjnej/desorpcji termicznej/kapilarnej chromatografii gazowej. Część 2: Dyfuzyjne pobieranie próbek.

- [42] Gawęda E., Gromiec J.P.: Normalizacja, **71 nr 5**, 13, 2003
- [43] Gawęda E.: Normalizacja, **74 nr 5**, 14, 2006
- [44] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 10 października 2005 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. 2005 nr 212, poz. 1769)
- [45] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (Dz. U. 2005 nr 201, poz. 1674).
- [46] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2003r. w sprawie substancji stwarzających szczególne zagrożenie dla środowiska (Dz. U. 2003 nr 217, poz. 2141).
- [47] Liu C., Xu Z., Du Y., Guo H.: Atmos. Environ., **34**, 4459, 2000
- [48] Desauziers V.: Trends Anal. Chem., **23 (3)**, 252, 2004
- [49] <http://www.pkn.pl>
- [50] <http://www.epa.gov/ttn/amtic/airtox.html>
- [51] <http://www.iso.org>
- [52] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych (Dz. U. 2003 nr 171, poz. 1666)
- [53] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 października 2004r. zmieniające rozporządzenie w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych (Dz. U. 2004 nr 243, poz. 2440)
- [54] Kordas T., Witkiewicz Z.: Normalizacja, **74 nr 8**, 11, 2006
- [55] Witkiewicz Z., Jarońska A.: Normalizacja, **73 nr 9**, 3, 2005
- [56] Liu Y., Shao M., Fu L., Lu S., Zeng L., Tang D.: Atmos. Environ. **42**, 6247, 2008
- [57] Ulman M., Chilmonczyk Z.: Chem. Anal., **52**, 173, 2007
- [58] Emission of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Coal-fired Appliances, Final Report, Contrach No 7220-ED/008,1998
- [59] Juskiewicz A., Kijak B.: Chemia i Inżynieria Ekologiczna, **9 (1)**, 115, 2002
- [60] Yamamoto N., Okayasu H., Murayama S., Mori S., Hanahashi K., Suzuki K.: Atmos. Environ., **34**, 4441, 2000

- [61] Cape J.N.: Environ. Pollut., **122**, 145, 2003
- [62] Kim J-C.: Radiat. Phys. Chem., **65**, 429, 2002
- [63] Schimatz T., Hassel D., Weber F.J.: Atmos. Environ., **34**, 4639, 2000
- [64] Lau W.L., Chan L.Y.: Sci. Total Environ., **308**, 143, 2003
- [65] Guo H., Lee S.C., Chan L.Y., Li W.M.: Environ Res., **94**, 57, 2004
- [66] Zabiegała B., Namieśnik J., Przyk E., Przyjazny A.: Chemosphere, **39 (12)**, 2035, 1999
- [67] Williams M.L.: Rev Fr Allergol Immunol Clin, **40**, 216,2000
- [68] Guo H., So K.L., Simpson I.L., Barletta B., Meinardi S., Blake D.R.: Atmos. Environ., **41**, 1456, 2007
- [69] Nelson P.F., Tibbett A.R., Day S.J.: Atmos. Environ., **42**, 5291, 2008
- [70] Muezzinoglu A., Odabasi M., Onat L.: Atmos. Environ., **35**, 753, 2001
- [71] Statheropoulos M., Agapiou A., Pallis G.: Atmos. Environ., **39**, 4639, 2005
- [72] Wang P., Zhao W.: Atmos. Res., **89**, 289, 2008
- [73] Żak M., Koniecznyński J., Klejnowski K.: Występowanie benzenu i jego pochodnych alkilowych w powietrzu atmosferycznym na obszarach miejskich ze szczególnym uwzględnieniem rejonów tras komunikacyjnych, IPIŚ PAN, Zabrze 2005
- [74] Zubelewicz M., Kamińska-Tarnawska E.: Chemik, **3**, 186, 2007
- [75] Ściążko M., Kubica K.: Prace niepublikowane IChPW - Clean coal-derived solid fuels for domestic and power plant combustion, CIPA - CT – 3009, 1994
- [76] Rzepa S., Kubica K., Winnicka G., Wilkosz K., Kordas T., Robak Z.: Prace niepublikowane IChPW - Testowanie paliwa ekologicznego, 1994
- [77] Kubica K., Kordas T., Kosewska M., Misztal M., Raińczak J., Rzepa S., Pocij K., Wilkosz K., Tyrpień K.: Prace niepublikowane IChPW - Monitoring substancji szkodliwych dla środowiska, 1995
- [78] Kubica K., Kordas T., Misztal M., Rzepa B., Rzepa S., Raińczak J., Prace niepublikowane IChPW - Monitoring substancji szkodliwych dla środowiska w procesach użytkowania węgla, 1996
- [79] Kubica K., Kordas T., Wilkosz K., Wójcik J.: Prace niepublikowane IChPW - Badanie wpływu jakości paliw stałych oraz techniki i parametrów procesu ich spalania na powstawanie i przemiany WWA, 1997-1998

- [80] Kubica K., Kordas T., Raińczak J., Wilkosz K., Szapska B., Zawadzki K., Ciuruś N.: Prace niepublikowane IChPW - Wpływ współspalania węgla i biomasy na emisję zanieczyszczeń z urządzeń grzewczych małej mocy, 1999
- [81] Kubica K., Nowakowski D., Kordas T., i in.: Prace niepublikowane IChPW - Badania wpływu katalizatorów typu Desonox na przemiany substancji organicznych paliw stałych w procesie spalania w złożu stacjonarnym, 2003
- [82] Kubica K., Dreszer K.: Karbo, **10**, 351, 1999
- [83] Chagger H.K., Jones J.M., Pourkashanian M., Williams A.: Fuel, **76**, 9, 861, 1997
- [84] Kubica K.: Karbo, **9**, 292, 2000
- [85] Kubica K.: Zanieczyszczenia środowiska powodowane termicznym przetwarzaniem paliw i biomasy. w (red): Ściążko M., Zieliński H.: Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla oraz Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN 199, Zabrze-Kraków 2003
- [86] Kubica K.: Karbo-Energochemia-Ekologia, **41**, 392, 1996
- [87] Jones J.M., Pourkashanian M., Ross A., Danos L., Williams A., Bartle K.D., Kubica K., Anderson J., Kerst M., Danihelka P., European Conference on Industrial Furnaces and boilers, Portugalia 11-14.04.2000
- [88] Williams A., Kubica K., Anderson J., Bartle K., Danihelka P., Praca niepublikowana Inco-Copernicus Contract No. ERB IC15-CT98-0503 Final Report 2001
- [89] Czapilcka M.: Rozprawa doktorska Oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w spalinach paliw stałych, WAT, Warszawa 1997
- [90] Mistral A.M., Callen M.S., Garcia T.: Fuel Process. Technology, **67**, 1, 2000
- [91] Ross A.B., Jones J.M., Chaiklangmuang S., Pourkashanian M., Williams A., Kubica K., Andersson J.T., Kerst M., Danihelka P., Bartle K.D.: Fuel, **81**, 571, 2002
- [92] Kubica K.: IV Międzynarodowa Konferencja Naukowa "Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce", Zakopane, 25-27.10.2004

- [93] Chagger H.K., Jonem J.M., Pourkashanian M., Williams A., Owen A., Fynes G.: Fuel, **78**, 1527, 1999
- [94] Fernandez-Martinez G., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D., Fernandez-Fernandez E.: Atmos. Environ., **35**, 5823, 2001
- [95] Sinha S.N., Kulkarni P.K., Desai N.M., Shah S.H., Patel G.M., Mansuri M.M., Parikh D.J., Saiyed H.N.: J.Chromatogr. A, **1065**, 315, 2005
- [96] Sinha S.N., Kulkarni P.K., Shah S.H., Desai N.M., Patel G.M., Mansuri M.M., Saiyed H.N.: Sci Total Environ., **357**, 280, 2006
- [97] Jarpe J., Davis A.: J.Chromatogr. Sci., **25**,154,1987
- [98] Ras M.R., Borrull F., Marce R.M.: Trends Anal. Chem., **28**, 3, 2009
- [99] Su Y-C., Chang C-C., Wang J-L.: J.Chromatogr. A, **1201**, 134, 2008
- [100] Wang J-L., Cen W-L.: J.Chromatogr. A, **927**, 143, 2001
- [101] Dewulf J., Langenhove H., Wittmann G.:Trends Anal. Chem., **21**, 637, 2002
- [102] Santos F.J., Galceran M.T.: Trends Anal. Chem., **21**, 672, 2002
- [103] Kuntasal Ó.O., Karman D., Wang D., Tuncel S.G., Tuncel G.: J.Chromatogr. A, **1099**, 45, 2005
- [104] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z. (red): Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, WNT, Warszawa 1998
- [105] Namieśnik J., Łukasik J., Jamrógiewicz Z.: Pobieranie próbek środowiskowych do analizy, PWN, Warszawa 1995
- [106] Namieśnik J.: Talanta, **35**, 567,1988
- [107] Namieśnik J.: Ochrona Powietrza, **22**,114,1988
- [108] Katsanos N.A., Roubani-Kalantzopoulou F.: J.Chromatogr., **710**,191, 1995
- [109] Namieśnik J., Kozdroń B.: Ochrona Powietrza, **23**, 89, 1989
- [110] Namieśnik J., Grecki T., Kozłowski E., Torres I., Mathieu J.: Sci.Total Environ., **38**, 225, 1984
- [111] Tolnai B., Hlavay J., Möller D., Prümke H-J., Becker H., Dostler M.: Microchem. J., **67**, 163, 2000
- [112] Chai M., Pawliszyn J.: Environ Sci.Techn., **29**, 693, 1995
- [113] Zygmunt B.: Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Chemia XXXVII, Nr 556, 1997

- [114] Kordas T., Kubica K., Szapska B.: Prace niepublikowane IChPW - Opracowanie metodyki oznaczania lotnych związków organicznych w gazach metodą wzbogacania na sorbentach, 1999
- [115] Kubica K., Kordas T., Szapska B.: Prace niepublikowane IChPW - Opracowanie chromatograficznej metodyki oznaczania trwałych związków organicznych (TZO) i lotnych związków organicznych chloru, 2000
- [116] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pisarczyk M., Torres L.: Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa 2000
- [117] Zygmunt B.: Wybrane metody przygotowania próbek środowiskowych do chromatograficznego oznaczania zanieczyszczeń organicznych, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej Nr 556, Chemia 37, 1997
- [118] Dor F., Moullec Y., Festy B.: J.Air Waste Manag. Assoc., **45**,103,1995
- [119] Zabiegała B., Przyk E., Przyjazny A., Namieśnik J.: Anal. Chem., **45**, 11, 2000
- [120] Ballesta P.P., Conolly R., Boix A., Cancelinha J.: Fresenius Environ. Bull., **10**, 46,2001
- [121] Harper M.: J.Chromatogr. A, **885**, 129, 2000
- [122] Woolfenden M.: J.Air Waste Manager. Assoc., **47**, 20, 1997
- [123] Kumar A., VidenL.: Environ. Monit. Assess., **131**, 301, 2007
- [124] Dettmer K., Engewald W.: Chromatographia, **57**, 339, 2003
- [125] Dettmer K., Engewald W.: Anal. Bioanal. Chem., **373**, 490, 2002
- [126] Rao P.S., Ansari M.F., Gavane A.G., Pandit V.I., Nema P., Devotta S.: Environ. Monit. Assess., **128**, 323, 2007
- [127] Martins E.M., Arbilla G., Bauerfeldt G.F., de Paula M.: Chemosphere, **67**, 2096, 2007
- [128] Baroja O., Rodrigues E., Gomez de Balugera Z., Goicolea A., Unceta N., Sampero C., Alonso A., Barrio R.J.: J.Environ. Sci. Health A, **40**, 343, 2005
- [129] Namieśnik J.: Zagęszczanie lotnych, organicznych zanieczyszczeń atmosfery, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Chemia XXVIII, Nr 396, 1985
- [130] Bartulewicz J., Bartulewicz E., Gawłowski J.: Analiza Śladowa Związków Organicznych, Materiały Sympozjum Jachranka 15-19.05.2000

- [131] Maier I., Fieber J.: J.High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun., **11**, 566,1988
- [132] Janicki W., Wardencki W.: Analiza Śladowa Związków Organicznych, Materiały Sympozjum Jachranka 15-19.05.2000
- [133] Zhang Z., Pawliszyn J.: Anal. Chem., **66**, 844A, 1994
- [134] Eisert R., Lavsén K.: J.Chromatogr., **733**, 143, 1996
- [135] Gorlo D., Namieśnik J., Zygmunt B.: Chem. Anal., **42**, 297, 1997
- [136] Pandey S.K., Kim K-H.: J.Chromatogr. A, **1216**, 5436, 2009
- [137] Gorlo D., Wolska L., Zygmunt B., Namieśnik J.: Talanta, **44**, 1543, 1997
- [138] Isidorov V.A., Vinogorova V.T., Rafałowski K.: Atmos. Environ., **37**, 4645, 2003
- [139] Ezquerro O., Pons B., Tena M.T.: J.Chromatogr. A, **1020**, 189, 2003
- [140] Koziel J.A., Nova I.: Trends Anal. Chem., **21 (12)**, 840, 2002
- [141] Koziel J.A., Martos P.A., Pawliszyn J.: J. Chromatogr. A, **1025**, 3, 2004
- [142] Lattuati-Derieux A., Bonnassies-Termes S., Lavedrine B.: J.Chromatogr. A, **1026**, 9, 2004
- [143] Gierek A., Seredych M., Bartnicki A.: Talanta, **69**, 1079, 2006
- [144] Czaplicka M., Klejnowski K.: J.Chromatogr. A, **976**, 369, 2002
- [145] Elbir T., Cetin E., Bayram A., Odabast M.: Environ. Monit. Assess., **133**, 149, 2007
- [146] Janicki W., Zygmunt B., Wolska L., Chrzanowski W., Wardencki W.: Chem. Anal., **37**, 599, 1992
- [147] Janicki W., Wolski L., Wardencki W., Zygmunt B.: Ochrona Powietrza, **26**, 121, 1992
- [148] Wu C.H., Feng C.T., Lo Y.S., Lin T.Y., Lo J.G.: Chemosphere, **56**, 71, 2004
- [149] Pandey S.K., Kim K-H.: Microchem. J., **91**, 245, 2009
- [150] Pandey S.K., Kim K-H.: Anal. Chim. Acta **615**, 165, 2008
- [151] Campus-Candel A., Llobat-Estelles M., Mauri-Aucejo A.: Talanta, **78**, 1286, 2009
- [152] Kim K-H.: Anal. Chim. Acta, **566**, 75, 2006
- [153] Parrish D-D., Fehsenfeld F.C.: Atmos. Environ., **34**, 1921, 2000
- [154] Ras-Mallorqui M.R., Marce-Recasens R.M., Borrull-Ballarín F.: Talanta, **72**, 941, 2007

- [155] Ribes A., Carrera G., Gallego E., Roca X., Berenguer M.J., Guardino X.: J. Chromatogr. A, **1140**, 44, 2007
- [156] Volden J., Thomassen Y., Grelbrokk T., Thorund S., Molander P.: Anal. Chim. Acta, **530**, 263, 2005
- [157] Ras M.R., Borrull F., Marce R.M.: Talanta, **74**, 562, 2008
- [158] Demeestere K., Dewulf J., Witte B.D., Langenhove H.V.: J. Chromatogr. A, **918**, 130, 2007
- [159] Barro R., Regueiro J., Llompарт M., Garcia-Jares C.: J.Chromatogr. A, **1216**, 540, 2009
- [160] Shellie R.A., Xie L-L., Marriott Ph.J.: J.Chromatogr. A, **968**, 161, 2002
- [161] Kim K.H., Oh S.J., Choi Y.J.: Talanta, **64**, 518, 2004
- [162] Qin Y., Walk T., Gary R., Yao X., Elles S.: Atmos. Environ., **41**, 6018, 2007
- [163] Thammakhet C., Thavarungkul P., Brukh R., Mitra S., Kanatharana P.: J.Chromatogr. A, **1072**, 243, 2005
- [164] Wang D.K.W., Austin C.C.: Anal. Bioanal. Chem., **386**, 1089, 2006
- [165] Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal of the European Communities Nr L 313, s.012-021, 2000/12/13.
- [166] PN – EN 12619:2002 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie niskich stężeń masowych ogólnego gazowego węgla organicznego w gazach odlotowych. Metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej
- [167] Konrad S., Volz-Thomas A.: J.Chromatogr. A, **878**, 215, 2000
- [168] Huybrechts T., Dewulf J., Moerman O., Van Langenhove H.: J.Chromatogr. A, **893**, 367, 2000
- [169] Liu S., Pleil J.D.: J.Chromatogr. B, **752**, 159, 2001
- [170] Na K., Kim Y.P.: Atmos. Environ., **35**, 2603, 2001
- [171] Wu C.H., Lin M.N., Feng C.T., Yang K.L., Lo Y.S., Lo J.G.: J.Chromatogr. A, **996**, 225, 2003
- [172] Yamamoto N., Okayasu H., Murayama S., Mori S., Hunahashi K., Suzuki K.: Atmos. Environ., **34**, 4441, 2000
- [173] Ketola R.A., Kiuru J.T., Tarkiainen V., Kokkonen J.T., Räsänen K., Kotiaho T.: Anal. Chim. Acta, **562**, 245, 2006

- [174] Turner N., Jonem M., Grice K., Dawson D., Armanios M., Fisher S.J.: Atmos. Environ., **40**, 3381, 2006
- [175] Possanzini M., Di Palo V., Brani E., Frattoni M., Ciccioli P.: Atmos. Environ., **34**, 5311, 2000
- [176] Dormann F.L., Schettler P.D., English C.M., Feeney M.J., Majors R.E.: LC.GC North Am., **18**, 928, 2000
- [177] Ji Z., Majors R.E., Guthrie E.J., J.Chromatogr. A, **842**, 115, 1999
- [178] Dettme K., Felix U., Engewald W., Mohnke M. Chromatographia, **51**, 221, 2000
- [179] Mangani F., Lattanzi L., Attaran-Rezai M., Cecchetti G.; Chromatographia, **52**, 217, 2000
- [180] Fox D.L., Anal. Chem., **73**, 2719, 2001
- [181] Helming D.: J.Chromatogr A, **843**, 129, 1999
- [182] Mestres M., Busto O., Guasch J.: J.Chromatogr. A, **881**, 569, 2000
- [183] Eisceman G.A., Hill H.H.Jr., Gardea-Torresday J.: Anal.Chem., **72**, 137, 2000
- [184] Klee M.S., Williams M.D., Chang I., Murphy J.: J.High Resolut. Chromatogr., **22**, 24, 1999
- [185] Hunter M.C., Bartle K.D., Lewis A.C., McQuaid J.B., Myers P., Seakins P.W., Van Tilburg C.: J.High Resolut. Chromatogr., **21**, 75, 1998
- [186] Slaets S., Laturus F., Adams F.C.: J. Anal. Chem., **364**, 133, 1999
- [187] Eiceman G.A., Westbrook J., Funk P.: J.Chromatogr. A, **917**, 205, 2001
- [188] Koziel J., Jia M., Khaled A., Noah J., Pawliszyn J.: Anal. Chim. Acta, **400**, 153, 1999
- [189] Kim K-H., Nguyen H.T.: J.Sep.Sci., **30**, 367, 2007
- [190] Alkalde T.K., Peralba M., Alcaruz Zini C., Caramao E.: J.Chromatogr. A, **1027**, 37, 2004
- [191] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2008r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody (Dz.U. 2008 nr 206, poz. 1291).

- [192] PN - EN 13526:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego ogólnego węgla organicznego w gazach odlotowych z procesów z zastosowaniem rozpuszczalników. Metoda ciągłego pomiaru z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.
- [193] Witkiewicz Z., Hetper J.: Chromatografia gazowa, WNT, Warszawa 2001
- [194] Witkiewicz Z., Soczewiński E., Suprynówic Z. (red): Nomenklatura chromatograficzna, PTCh, Warszawa 2009
- [195] Witkiewicz Z.: Podstawy chromatografii, WNT, Warszawa 2005
- [196] Witkiewicz Z., Hetper J. (red): Słownik Chromatografii i elektroforezy, WNT, Warszawa 2004
- [197] Konieczka P., Namieśnik J. (red): Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, WNT, Warszawa 2007
- [198] Konieczka P.: Jakość wyników pomiarów analitycznych. Problemy i wyzwania. Zeszyty Naukowe Pol. Gdańskiej nr 607, Chemia 56, 2007
- [199] Quevauviller Ph.: Trends Anal. Chem., **18**, 76, 1999
- [200] Traverniers L., De Loose M., Van Bockstaele E.: trends Anal. Chem., **23**, 535, 2004
- [201] Valcarcal M., Gomez-Hens A., Rubio S.: Trends Anal. Chem., **20**, 386, 2001
- [202] EUROCHEM/CITAC Guide: A guide to achieving comparable results in chemical measurement, 2003
- [203] Hibbert D.B.: J.Chromatogr. A, **1158**, 25, 2007
- [204] Hulanicki A.: Współczesna chemia analityczna – wybrane zagadnienia, PWN, Warszawa, 2001
- [205] Kozłowski E.: Statystyczne kryteria oceny wyników i metod analitycznych, PWN, Warszawa 1979
- [206] Michulec M., Wardencki W.: J.Chromatogr. A, **1071**, 119, 2005
- [207] Michulec M., Wardencki W.: Chromatographia, **64**, 191, 2006
- [208] Dobecki M. (red): Zapewnienie jakości analiz chemicznych, Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2004
- [209] Konieczka P.: Chem. Inż. Ekol., **10**, 639, 2003
- [210] Thompson M., Ellison S.L.R., Wodo R.: Pure Appl. Chem., **74**, 835, 2002
- [211] Dobecki M.: Medycyna Pracy, **55** (1), 19, 2004

- [212] Przewodnik. Wyrażanie niepewności pomiaru, GUM, Warszawa 1999
- [213] Meyer V.R.: J.Chromatogr. A, **1158**, 15, 2007
- [214] Populaire A., Compos Gimenez E.: Accred. Qual. Assur., **10**, 485, 2005
- [215] EURACHEM/CITAC: Biuletyn Informacyjny POLLAB, 2 (37), 2002
- [216] Love J.L.: Accred. Qual. Assur., **7**, 95, 2002
- [217] Armishaw P.: Accred. Qual. Assur., **8**, 218, 2003
- [218] PN-ISO 8258+AC1: Karty Kontrolne Shewharta, PKN, Warszawa 1996

STRESZCZENIE

Celem pracy było opracowanie metody ilościowego oznaczania wybranych lotnych związków organicznych powstałych podczas spalania paliw stałych oraz zastosowanie tej metody do analizy tych związków emitowanych podczas spalania paliw stałych.

Próbki gazu pobierane były za pomocą układu do ciągłego pobierania próbek na modelowym stanowisku ICHPW do przeprowadzania testów spalania paliw. Przedmiotem analizy były następujące lotne związki organiczne:

- C₂ - C₄: etan, etylen, propan, propylen, butan
- od C₅: pentan, heksan, cykloheksan, benzen, heptan, 4-metyloheptan, toluen, oktan, m-ksylen, p-ksylen, nonan, o-ksylen, propylobenzen, 1,3,5-trimetylobenzen, dekan, 1,2,4-trimetylobenzen.

W części teoretycznej pracy przedstawiono przegląd literatury związany z charakterystyką lotnych związków organicznych i ich rolą w zanieczyszczeniu środowiska (powietrze, życie człowieka) oraz źródłami ich powstawania. Przedstawiono również metody oznaczania lotnych związków organicznych poprzez pobieranie i przygotowanie próbek do badań oraz wykorzystanie metod instrumentalnych do analizy ilościowej tych związków.

W części doświadczalnej opracowano układ do pobierania próbek gazowych emitowanych podczas procesu spalania paliw stałych. Z uwagi na szerokie spektrum wytypowanych lotnych związków organicznych zastosowano pobieranie próbek do worków tedlarowych (związki od C₂ do C₄) oraz pobieranie z worków tedlarowych do szklanych rurek sorpcyjnych wypełnionych Tenaxem typu TA (związki od C₅).

Ważną częścią pracy było opracowanie sposobu analizy chromatograficznej wybranych lotnych związków organicznych. Wykonano badania zmierzające do doboru najlepszej metody, spośród powszechnie stosowanych, do oznaczania ilościowego tych związków.

Opracowano chromatograficzną metodę ilościowego oznaczania lotnych związków organicznych emitowanych w procesie spalania wytypowanych paliw stałych:

węgla kamiennego i brunatnego oraz biomasy stałej wykorzystywanej do celów energetycznych.

Do analizy ilościowej lotnych związków organicznych od C₂ do C₄ wykorzystano chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny, natomiast do analizy lotnych związków organicznych od C₅ wykorzystano chromatograf gazowy wyposażony w desorber termiczny i detektor płomieniowo-jonizacyjny.

Lotne związki organiczne występujące w spalinach identyfikowano wstępnie przez porównanie ich czasów retencji z czasami retencji wzorców. W celu potwierdzenia identyfikacji oznaczanych związków przeprowadzono analizę jakościową wykorzystując metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Za pomocą tej metody stwierdzono obecność lotnych związków organicznych od C₅, jak również związków takich jak fenol i jego alkilopochodne oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i ich metylowe pochodne.

Wykonano walidację opracowanej procedury analitycznej wyznaczając jej parametry walidacyjne: specyficzność/selektywność, precyzję, dokładność i poprawność, zakres metody, liniowość oraz granicę wykrywalności i oznaczalności. Przeprowadzono również ocenę statystyczną opracowanej procedury poprzez sporządzenie kart kontrolnych Shewharta.

Przydatność opracowanej metody potwierdzono stosując ją do określenia wielkości stężenia lotnych związków organicznych występujących w spalinach emitowanych w procesach spalania paliw stałych o różnych właściwościach fizykochemicznych. Określono korelacje między podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi paliw stałych, a wielkością stężenia lotnych związków organicznych.

Przeprowadzone badania wykazały przydatność opracowanej metody ilościowego oznaczania lotnych związków organicznych emitowanych podczas procesu spalania paliw stałych. Metoda ta obejmuje:

- pobieranie próbek gazowych za pomocą układu składającego się z filtra pyłowego i worka tedlarowego,
- pobieranie próbek gazowych z worka tedlarowego do rurek sorpcyjnych,
- identyfikację lotnych związków organicznych metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas,

- analizę ilościową metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem dwóch układów chromatograficznych: chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz chromatografu gazowego z desorberem termicznym i spektrometrem mas.

Opracowana metoda umożliwia ocenę paliw stałych pod względem ich wpływania na zanieczyszczenie środowiska lotnymi związkami organicznymi, a wyniki badań potwierdziły nieodzowność monitorowania ilości emitowanych lotnych związków organicznych jako prekursorów tworzenia ozonu i smogu.

SUMMARY

The aim of the thesis was selected volatile organic compounds quantitative determination method evaluation and the method utilisation for analysis of released chemicals during solid fuels combustion.

Gas samples were taken with continuous sampling system located on IChPW model stand for fuels combustion testing. Analysis objects were following volatile organic compounds:

- C₂ - C₄: ethane, ethylene, propane, propylene, butane
- from C₅: pentane, hexane, cyclohexane, benzene, heptanes, 4-methyleheptane, toluene, octane, m-xylene, p-xylene, nonan, o-xylene, propylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, decane, 1,2,4-trimethylbenzene.

Literature review connected with volatile organic compounds characteristic and its role for environmental pollution was presented in theoretical part of the work. There was also presented determination methods of volatile organic compounds with sampling and sample preparation stage as well as instrumental methods for quantitative analysis.

There was evaluated system for collection of gas samples released during solid fuels combustion in experimental part. Taking into consideration wide range of selected volatile organic compounds there was implemented sampling to tedlar bags (compounds from C₂ to C₄) and from tedlar bags into glass sorption tubes filled with TA type Tenax (compounds from C₅).

Important part of work was evaluation of chromatography analysis method of selected volatile organic compounds in order to choose the best of commonly used quantitative methods.

There was evaluated chromatography quantitative method of analysis of selected volatile organic compounds released during combustion of selected solid fuels. hard coal and brown coal as well as solid biomass used for power and heat generation purposes.

There was used gas chromatograph equipped with flame-ionisation detector for quantitative analysis and gas chromatograph equipped with thermal desorber and flame-ionisation detector for analysis of volatile organic compounds from C₅.

Volatile organic compounds present in combustion gases were identified by retention times comparison with standard gases retention times.

In order to confirm identification of determined compounds there was implemented qualitative analysis with use of gas chromatography method combined with mass spectrometry. Using this method there was also found existence of volatile organic compounds from C₅ as well as such compounds as phenol and its alkyl derivatives and polycyclic aromatic hydrocarbons and its methyl derivatives.

There was made validation of evaluated analytical procedure by determination of its validation parameters: specificity/selectivity, precision, accuracy and correctness, applicability range, linearity as well as detection and measuring range. There was also conducted statistical analysis of evaluated method with Shewhart control charts.

Usability of evaluated method was confirmed by its use for volatile organic compounds concentration determination in combustion process of solid fuels with different physical-chemical properties. There were found correlations between solid fuels physical-chemical properties and volatile organic compounds concentration levels.

Conducted examinations showed usefulness of evaluated method for quantitative analysis of volatile organic compounds released during combustion of solid fuels.

This method comprises:

- gas samples collection with use of system consisting of dust filter and tedlar bag,
- gas samples collection from tedlar bad into sorption tube,
- identification of volatile organic compounds with use of gas chromatography combined with mass spectroscopy,
- quantitative gas chromatography analysis with use of two chromatographic systems: gas chromatograph equipped with flame-ionisation detector and gas chromatograph equipped with thermal desorber and mass spectroscope.

Evaluated method enables solid fuels assessment in respect of its influence on environment pollution with volatile organic compounds and experiments' results confirmed indispensable monitoring of released volatile organic compounds as ozone and smog forerunner.