

Małgorzata Szewczyńska¹Małgorzata Pośniak¹Emilia Pągowska²

OZNACZANIE FRAKCJI TORAKALNEJ I WDYCHALNEJ KWASU SIARKOWEGO(VI) W POWIETRZU ŚRODOWISKA PRACY

DETERMINATION OF THORACIC AND INHALABLE FRACTION
OF SULFURIC ACID(VI) IN WORKPLACE AIR

¹ Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warszawa, Poland

Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemicals, Aerosols and Biological Hazards

² Uniwersytet Warszawski / University of Warsaw, Warszawa, Poland

Wydział Chemii / Faculty of Chemistry

STRESZCZENIE

Wstęp: W artykule przedstawiono wyniki oznaczania frakcji torakalnej i wdychalnej kwasu siarkowego(VI) w powietrzu stanowisk pracy w 3 zakładach produkujących lub przetwarzających ten związek chemiczny. **Materiał i metody:** Do poboru frakcji torakalnej zastosowano impaktor cząstek (parallel particle impactor – PPI, prod. SKC Inc., USA), natomiast do poboru frakcji wdychalnej – próbnik opracowany w Institute of Occupational Medicine (IOM, Wielka Brytania). Próbniki PPI i IOM pracowały z aspiratorami o przepływie 2 l/min. Do chromatograficznego oznaczania frakcji torakalnej i wdychalnej kwasu siarkowego(VI) zastosowano chromatografię jonową z detekcją konduktometryczną. **Wyniki:** W zależności od miejsca poboru próbek stężenie kwasu dla frakcji torakalnej wynosiło 0,0015–0,01 mg/m³ w zakładzie A, 0,0019–0,25 mg/m³ w zakładzie B i 0,002–0,01 mg/m³ w zakładzie C. Tylko na 7 stanowiskach pracy (w zakładzie B) z ogółem 22 przebadanych stwierdzono przekroczenie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI). **Wnioski:** Wyniki badań potwierdzają przydatność próbnika PPI do oznaczania frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI). Wykazano, że na 22 zbadanych stanowiskach pracy w zakładach produkujących lub przetwarzających kwas siarkowy(VI) do środowiska pracy emitowana jest frakcja torakalna kwasu. Z zebranych danych wynika, że frakcja torakalna kwasu siarkowego(VI) stanowi średnio 64% frakcji wdychalnej. Med. Pr. 2016;67(4):509–515

Słowa kluczowe: chromatografia jonowa, środowisko pracy, próbniki do pobierania frakcji torakalnej, frakcja torakalna, frakcja wdychalna, kwas siarkowy(VI)

ABSTRACT

Background: The article presents the results of the determination of the inhalable and thoracic fraction of sulfuric acid(VI) in 3 workplaces producing or processing this chemical. **Material and Methods:** To collect thoracic fractions of sulfuric acid(VI) Parallel Particle Impactor (PPI) was used. To isolate inhalable fraction of sulfuric acid(VI) from the air we used a sampler developed at the Institute of Occupational Medicine (IOM), United Kingdom. Parallel Particle Impactor and IOM samplers worked with pumps at a flow of 2 l/min. For the chromatographic determination of the inhalable and thoracic fraction of sulfuric acid(VI) in workplace the ion chromatography with conductometric detection was used. **Results:** Depending on the sampling place the concentration of thoracic fraction of sulfuric acid(VI) was: 0.0015–0.01 mg/m³ in workplace A, 0.0019–0.25 mg/m³ in workplace B, and 0.002–0.01 mg/m³ in workplace C. Of 22 tested workstations in workplace B only 7 exceeded the threshold limit value (TLV) for the concentration of thoracic fraction of sulfuric acid(VI). **Conclusions:** The results confirmed the utility of PPI for sampling the thoracic fraction of sulfuric acid(VI). The studies show that at 22 workstations in the establishments producing or processing sulfuric acid(VI) thoracic fraction of acid is emitted to the work environment. The collected data showed that the thoracic fraction of sulfuric acid(VI) represents on average 64% of the inhalable fraction. Med Pr 2016;67(4):509–515

Key words: ion chromatography, workplace, samplers for thoracic fraction, thoracic fraction, inhalable fraction, sulfuric acid(VI)

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Małgorzata Szewczyńska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: mapol@ciop.pl
Nadesłano: 20 listopada 2015, zatwierdzono: 24 lutego 2016

WSTĘP

Kwas siarkowy(VI) to nieorganiczny związek chemiczny z grupy tlenowych kwasów siarki. Jest to jeden z najmocniejszych kwasów, który ma bardzo duże znaczenie w różnych gałęziach przemysłu. Używany jest w wielu ważnych syntezach, m.in. służy do produkcji innych kwasów, barwników, włókien sztucznych, środków wybuchowych i nawozów sztucznych. Stosowany jest też do oczyszczania olejów, nafty i parafiny, osuszania gazów, produkcji środków piorących i leków oraz jako elektrolit w akumulatorach ołowiowych. Ponadto jest jednym z najczęściej używanych odczynników w laboratoriach.

Ze względu na tak szerokie zastosowanie również narażenie zawodowe na kwas siarkowy(VI) jest znaczące i często występuje łącznie z narażeniem na inne substancje chemiczne, m.in. kwasy nieorganiczne, metale i oleje mineralne. W warunkach zawodowych najbardziej prawdopodobną drogą narażenia na mgły kwasu siarkowego(VI), które powstają podczas procesów technologicznych i innych zastosowań tego kwasu, jest układ oddechowy. Skutek narażenia inhalacyjnego zależy od miejsca osadzania się kropli aerozolu kwasu siarkowego(VI) w drogach oddechowych, średnicy tych kropli, obecności innych zanieczyszczeń w powietrzu, jego wilgotności oraz głębokości oddechów. Szczegółowe informacje na temat szkodliwego działania kwasu siarkowego(VI), w tym również jego frakcji torakalnej, zawiera dokumentacja poziomów narażenia zawodowego na kwas siarkowy(VI) [1].

Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization – WHO) i Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC) [2,3] uznały, że narażenie na mgły mocnych kwasów nieorganicznych zawierających kwas siarkowy(VI) powoduje nowotwory złośliwe krtani i płuca. Mgły tych kwasów zgodnie z klasyfikacją czynników i substancji rakotwórczych IARC zaliczono do grupy 1. – Czynniki rakotwórcze dla ludzi. W 2009 r. ustalono dopuszczalną wartość narażenia zawodowego dla frakcji torakalnej aerozolu kwasu siarkowego(VI) na poziomie $0,05 \text{ mg/m}^3$. Wcześniej wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w powietrzu na stanowiskach pracy we wszystkich państwach UE dotyczyła mgły kwasu siarkowego(VI) [4]. W związku z tym niewiele jest publikacji dotyczących frakcji torakalnej tego kwasu w środowisku pracy.

Dodatkowym problemem w poprzednich latach był brak odpowiednich próbników zapewniających

wychwytywanie z badanego powietrza frakcji cząstek aerozolu zgodnie z konwencją określoną w normie EN 481 [5,6]. Wychwytywanie frakcji torakalnej z odpowiednią sprawnością zapewnia próbnik typu impaktor cząstek (parallel particle impactor – PPI, prod. SKC Inc., USA), dostępny do celów komercyjnych od 2011 r. [7]. Próbnik PPI jest zbudowany z 4 połączonych równolegle impaktorów, z których każdy charakteryzuje się różnym, 50-procentowym punktem odcięcia. Konstrukcja impaktora zmniejsza do minimum negatywne następstwa łączenia i odbicia cząstek. Ponadto jego skuteczność nie zależy od rodzaju selekcionowanych cząstek. Frakcja torakalna jest wyodrębniana z badanego powietrza z odpowiednią skutecznością, jeżeli przepływ objętości wynosi 2 l/min .

Impaktor ten był testowany poprzez pomiar stężenia aerozoli testowych – winianu sodowo-potasowego, ftalanu dioktylu i pyłu węglowego. Porównywano również skuteczność zatrzymywania frakcji torakalnej przez PPI z innymi selektorami. Zależność między skutecznością wychwytywania cząstek przez próbniki frakcji torakalnej a średnicą aerodynamiczną cząstek wskazuje, że impaktor PPI zapewnia skuteczność wychwytywania najbardziej zbliżoną do tej, którą charakteryzuje się idealny selektor do wyodrębniania frakcji torakalnej aerozolu z badanego powietrza [7].

Hsu i wsp. [8] oszacowali zawartość różnych frakcji kwasu siarkowego(VI) podczas produkcji środków ochrony roślin. Autorzy wykorzystali impaktor kaskadowy, który zbiera 7 frakcji cząstek odpowiadających aerodynamicznemu punktowi odcięcia (d_{50}) w zakresie $0,20\text{--}23 \text{ }\mu\text{m}$, i wykazali, że frakcja cząstek o średnicy $10 \text{ }\mu\text{m}$ (czyli zbliżona do frakcji torakalnej) stanowi ok. 70% frakcji cząstek o średnicy $23 \text{ }\mu\text{m}$.

Hsu i wsp. [9] prowadzili również badania frakcji aerozolu substancji chemicznych, w tym kwasu siarkowego(VI), w kilkunastu zakładach produkujących skoncentrowane środki ochrony roślin. Do frakcjonowania aerozoli stosowano próbnik dichotomiczny. Najwyższe stężenia (na poziomie $0,181 \text{ mg/m}^3$) dla frakcji aerozolu (cząstki o średnicy $10 \text{ }\mu\text{m}$) oznaczono przy przepompowywaniu kwasu ze zbiorników. Zarówno w tych badaniach, jak i wyżej cytowanych [8] nie oznaczano frakcji wdychalnej aerozoli emitowanych w procesie produkcji środków ochrony roślin.

W 2004 r. Bråtveit i wsp. [10] przedstawili wyniki oznaczania frakcji aerozolu kwasu siarkowego(VI) podczas produkcji cynku. Do pobierania próbek powietrza zastosowali próbniki do pyłu całkowitego i próbniki do wyodrębniania frakcji wdychalnej.

Oznaczone stężenia mgły kwasu siarkowego(VI) z zastosowaniem próbników do pyłu całkowitego mieściły się w zakresie 0,01–0,48 mg/m³. Frakcja respirabilna stanowiła 3% frakcji wdychalnej. Badania te wykazały, że wyniki oznaczania stężeń kwasu pobieranego próbnikami do pyłu całkowitego są 1,5–2 razy przeszacowane w porównaniu z wynikami uzyskanymi przy użyciu próbników do wyodrębniania frakcji wdychalnej.

W 2012 r. Breure i wsp. [11] przeprowadzili badania w celu ustalenia zawartości frakcji torakalnej we frakcji wdychalnej aerozolu kwasu siarkowego(VI) podczas różnych procesów technologicznych. W badaniach przyjęto, że frakcja torakalna to frakcja aerozolu zawierająca 50% cząstek o średnicy aerodynamicznej 10 µm, tak samo jak przyjęto dla powietrza atmosferycznego. Do pobierania próbek powietrza zastosowano cyklon GK 2.69-BGI (prod. Walthman, USA), którego konwencja jest bardzo zbliżona do konwencji próbnika PPI [5]. Więcek badał stężenia frakcji torakalnej i wdychalnej aerozolu kwasu siarkowego(VI) m.in. podczas produkcji akumulatorów i ditlenku tytanu oraz w procesach rafinacji miedzi, anodowania aluminium, galwanicznego nakładania powłok i ładowania akumulatorów. Badania wykazały, że 13–90% frakcji wdychalnej kwasu siarkowego(VI) stanowi frakcja cząstek o średnicy aerodynamicznej 10 µm, która różni się od konwencji frakcji torakalnej.

W 2011 r. w celu dostosowania polskich przepisów w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy do przepisów obowiązujących w państwach Unii Europejskiej Rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. zmieniającym rozporządzenie z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy wprowadzono dla kwasu siarkowego(VI) dodatkową wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) na poziomie 0,05 mg/m³ dla frakcji torakalnej [12].

Z opublikowanych artykułów wynika, że narażenie na frakcję torakalną kwasu siarkowego(VI) nie jest dotychczas dobrze poznane. Z tego względu i z uwagi na dostępność komercyjnego próbnika do wyodrębniania frakcji aerozoli zgodnie z konwencją frakcji torakalnej autorzy niniejszej publikacji zaplanowali badania, których głównym celem było określenie zawartości frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) w powietrzu stanowisk pracy w różnych procesach technologicznych krajowego przemysłu. W związku z ustaleniem przez Zespół Ekspertów Międzyresortowej Komisji ds. NDS

Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy wartości NDS dla frakcji aerozolu wnikażącej do dróg oddechowych w obrębie klatki piersiowej – czyli frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI), która stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze tchawiczno-oskrzelowym i obszarze wymiany gazowej – autorzy podjęli się zbadania emisji frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) w różnych procesach technologicznych i ustaleniu jej zawartości we frakcji wdychalnej aerozolu.

Uzyskane przez autorów niniejszej pracy wyniki przyczynią się do poszerzenia wiedzy na temat narażenia zawodowego na kwas siarkowy(VI). Badania wymagały zastosowania próbników do wyodrębniania z powietrza frakcji torakalnej, a także chromatografii jonowymiennej z detekcją konduktometryczną – do ilościowego oznaczania kwasu siarkowego(VI) w pobranych próbkach [13]. Dzięki temu uzyskano oznaczalność na poziomie 1/5 nowo wprowadzonej wartości NDS. Omówiona technika, dotychczas stosowana sporadycznie przez polskie laboratoria w analizie chemicznych zanieczyszczeń powietrza, jest obecnie niezastąpiona w przypadku oznaczania małych stężeń substancji chemicznych występujących w postaci jonów.

MATERIAŁ I METODY

Do analizy jakościowej i ilościowej wykorzystano chromatograf jonowy Dionex (prod. Thermo Scientific, USA) z detektorem konduktometrycznym i kolumnę analityczną Dionex IonPac AS22 (25×4 mm) z przedkolumną Dionex IonPac AG22 (4×50 mm) (prod. Thermo Scientific, USA). Do odzysku kwasu siarkowego(VI) z filtrów użyto wytrząsarki laboratoryjnej WL-2000 (prod. Adverti, Polska).

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: certyfikowany roztwór siarczanów (sulfate standard solution (Ion HIQU), 1,021 g H₂SO₄/1 l H₂O, prod. Chem-Lab NV, Belgia) i wodę destylowaną z destylarki MiliQ (prod. Millipore, USA).

Użyto również następujących materiałów do pobierania próbek powietrza: filtrów z mieszaniny estrów celulozowych (mixed cellulose esters – MCE) o średnicy 37 mm i 25 mm i wielkości porów 0,8 µm (prod. SKC Inc., USA), pompki ssących, próbników typu impaktor cząstek (parallel particle impactor (PPI), prod. SKC Inc., USA) i próbnika opracowanego w Institute of Occupational Medicine (IOM, Wielka Brytania) (prod. SKC Inc., USA).

Warunki pobierania próbek

Do pobierania frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) zastosowano impaktor cząstek PPI, który umożliwia pobór tej frakcji ze względu na wielkość otworów na płycie wlotowej. Aluminiowe próbki PPI pracowały z aspiratorem o przepływie 2 l/min. W próbniku był umieszczony 37-milimetrowy filtr celulozowy wraz z padem celulozowym i porowate płytki impaktora z tworzywa sztucznego. Aspirator przeciągał próbkę powietrza przez każdy otwór (innej średnicy) w płycie wlotowej umieszczonej dokładnie pod impaktorem. Cząstki większe niż średnica odcięcia impaktora były na nim zatrzymywane, natomiast mniejsze przechodziły dalej i były zbierane na filtrze. Przepływ przez każdy impaktor wynosił 1/4 ogólnej objętości przepływu.

Do wyizolowania z badanego powietrza frakcji wdychalnej kwasu siarkowego(VI) zastosowano próbnik IOM, który symuluje wdychanie cząsteczek przez nos i usta. Próbnik przyłączony do pompki pracującej z przepływem 2 l/min zbierał cząstki wielkości poniżej 100 μm .

Warunki analizy frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI)

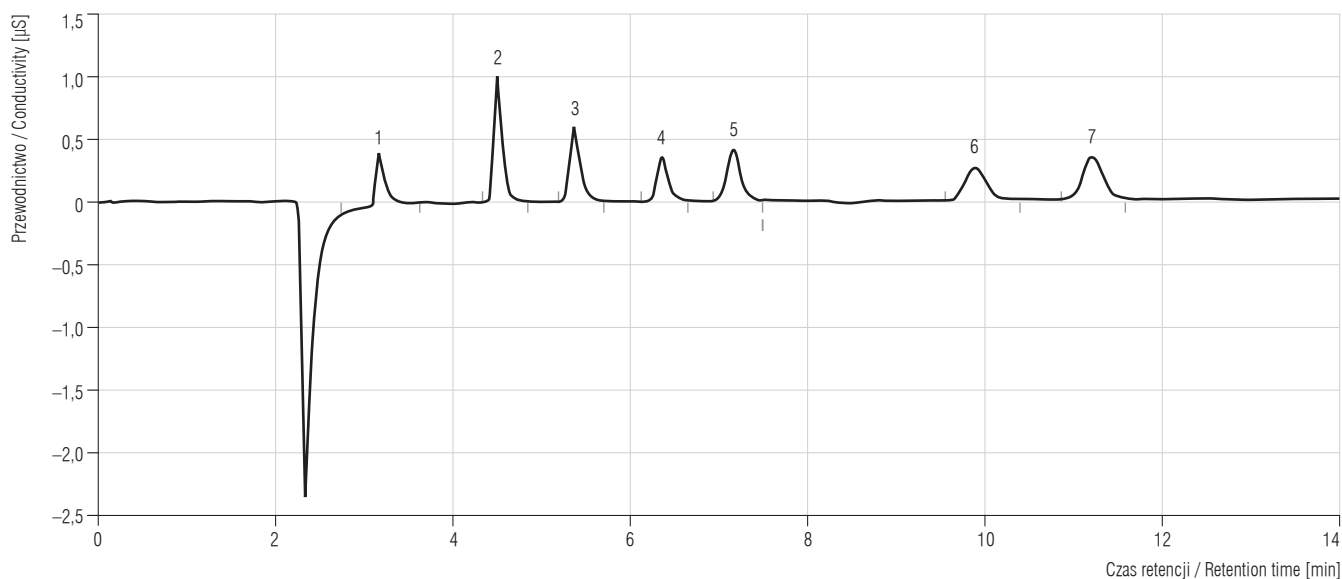
W celu wymycia z filtrów wyizolowanej z powietrza frakcji kwasu siarkowego(VI) filtry MCE przenoszono do naczyń polipropylenowych, zalewano 10 ml wody MilliQ i wytrząsano mechanicznie przez 30 min. Do chromatograficznego oznaczania frakcji torakalnej

i wdychalnej kwasu siarkowego(VI) w środowisku pracy zastosowano chromatograf jonowy z detekcją konduktometryczną i supresorem Dionex ASRS300 oraz kolumnę analityczną Dionex IonPac AS22 (250×4 mm) z przedkolumną Dionex IonPac AG22 (4×50 mm). Jako eluentu użyto mieszaniny 4,5 mM wodorowęglanu sodu (NaHCO_3) z 1,4 mM węglanu sodu (Na_2CO_3) w przepływie izokratycznym 1,2 ml/min. Objętość nasyżonej próbki wynosiła 50 μl .

Chromatogram roztworu wzorcowego kwasu siarkowego(VI) w obecności innych jonów nieorganicznych przedstawiono na rycinie 1.

WYNIKI

Badania przeprowadzono w 3 zakładach (A, B, C) produkujących i wykorzystujących kwas siarkowy(VI) w procesach technologicznych. Wykonywano pomiary na różnych etapach produkcji stężonego kwasu siarkowego(VI) i ditlenku tytanu. W każdym punkcie pomiarowym pobierano próbki powietrza do oznaczania frakcji torakalnej i wdychalnej kwasu siarkowego(VI). Uzyskane wartości stężeń kwasu siarkowego(VI) we frakcji torakalnej na badanych stanowiskach porównano z obowiązującą wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia w powietrzu (NDS) dla frakcji torakalnej kwasu i mgły [1]. W tabeli 1 przedstawiono stężenie kwasu siarkowego(VI) oznaczone na stanowiskach pracy w poszczególnych zakładach.



1 – fluorki / fluorides, 2 – chlorki / chlorides, 3 – azotany / nitrates, 4 – bromki / bromides, 5 – azotyny / nitrites, 6 – fosforany / phosphates, 7 – siarczany / sulphur.

Ryc. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego kwasu siarkowego(VI) w obecności innych jonów nieorganicznych
Fig. 1. Chromatogram of the standard solution of sulfuric acid(VI) in the presence of other inorganic ions

Tabela 1. Stężenie kwasu siarkowego(VI) na stanowiskach pracy w badanych zakładach
Table 1. Concentration of sulfuric acid(VI) at workstations in the studied workplaces

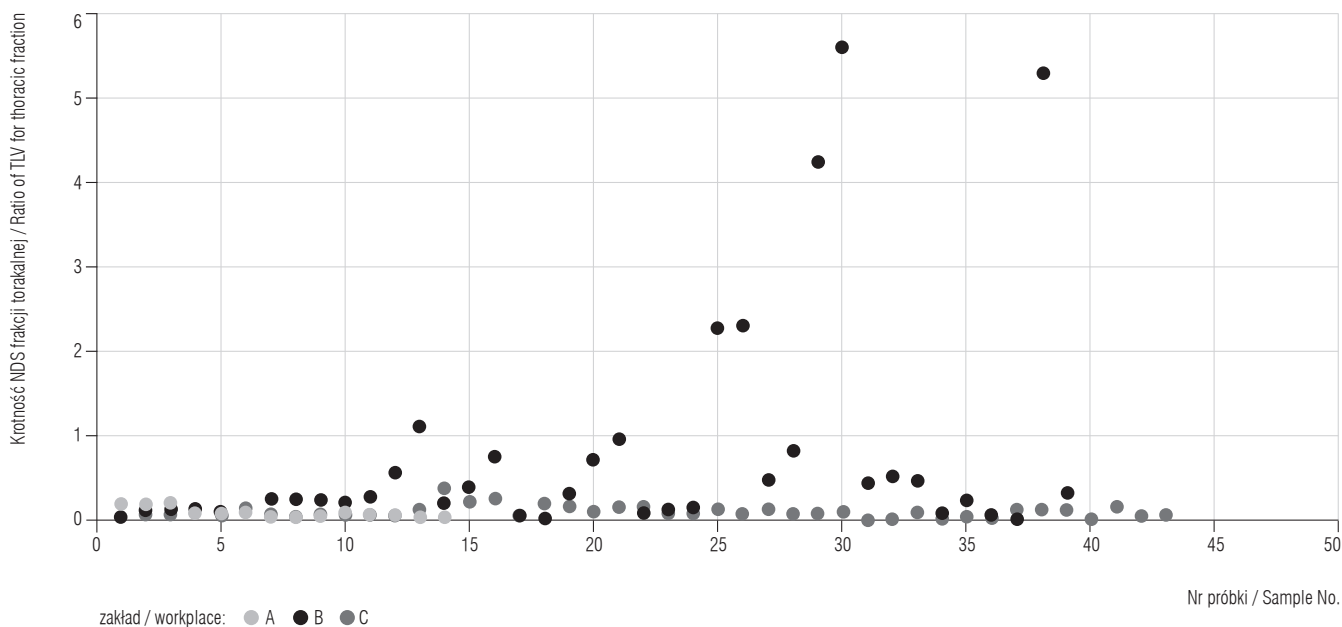
Frakcja kwasu siarkowego(VI) Fraction of sulfuric acid(VI)	Próbki Samples [n]	Stanowiska pracy Workstations [n]	Stężenie kwasu siarkowego(VI) (min.–maks.) Concentration of sulfuric acid(VI) (min.–max) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Torakalna / Thoracic			
A	14	4	1,50–9,50
B	39	10	1,85–246,35
C	43	8	2,17–12,49
Wdychalna / Inhalable			
A	14	4	4,00–13,20
B	39	10	3,15–306,15
C	43	8	2,75–22,35

A–C – zakład pracy / workplace.

min. – wartość minimalna / minimal value, maks. – wartość maksymalna / max – maximal value.

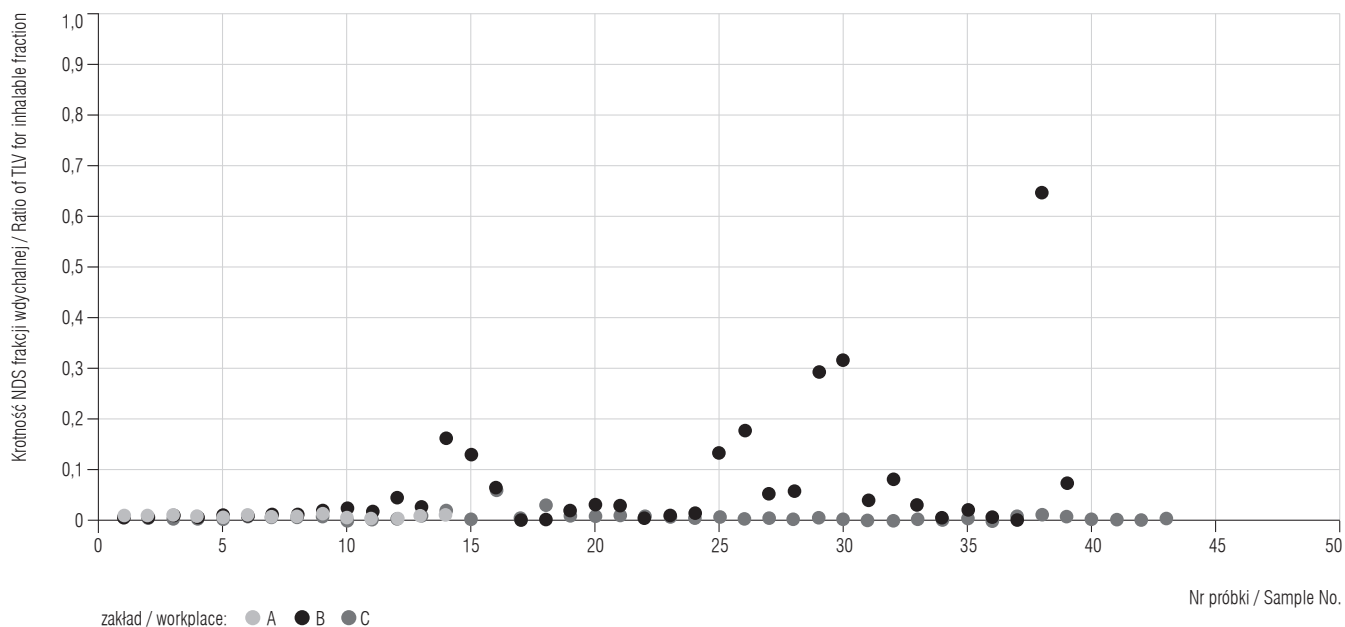
W zależności od miejsca poboru próbek stężenie kwasu dla frakcji torakalnej wynosiło: 0,0015–0,01 mg/m^3 w zakładzie A, 0,0019–0,25 mg/m^3 w zakładzie B i 0,002–0,01 mg/m^3 w zakładzie C. Z danych zestawionych w tabeli 1. wynika, że frakcja torakalna kwasu siarkowego(VI) stanowi 11–91% frakcji wdychalnej w zależności od miejsca poboru próbek i zastosowanego procesu technologicznego. Tylko na 7 stanowiskach pracy stężenie frakcji torakalnej kwasu siar-

kowego(VI) w próbkach powietrza pobranych w zakładzie B przekraczało wartości NDS (ryc. 2). Próbki te pobrano przy produkcji bieli tytanowej, przy klarowniku z kwasem, przy zateżaniu, w punkcie poboru kwasu siarkowego(VI) i przy ciągu produkcyjnym. Na pozostałych stanowiskach pracy nie stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnej normatywu higienicznego dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI).



NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie / TLV – threshold limit value.

Ryc. 2. Przekroczenie (krotność) NDS dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) na stanowiskach pracy w badanych zakładach
Fig. 2. Excess (ratio) of appropriate TLV for thoracic fraction of sulfuric acid(VI) at workstations in the studied workplaces



NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie / TLV – threshold limit value.

Ryc. 3. Przekroczenie (krotność) NDS dla mgły kwasu siarkowego(VI) na stanowiskach pracy w badanych zakładach
Fig. 3. Excess (ratio) of appropriate TLV for mist of sulfuric acid(VI) at workstations in the studied workplaces

Z porównania uzyskanych wartości stężeń kwasu siarkowego(VI) pobieranych dla frakcji wdychalnej wynika, że na żadnym stanowisku wartość normatywu dla mgły kwasu siarkowego(VI) – 1 mg/m^3 – nie została przekroczona (ryc. 3).

OMÓWIENIE

Wykazano, że na 22 badanych stanowiskach pracy w zakładach produkujących lub przetwarzających kwas siarkowy(VI) do środowiska pracy jest emitowana frakcja torakalna kwasu. Tylko na 7 stanowiskach stwierdzono przekroczenie NDS ustalonego dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI), natomiast na żadnym z badanych stanowisk nie przekroczono NDS dla mgły tego kwasu. Przeprowadzona ocena narażenia zawodowego na kwas siarkowy(VI) wskazuje, że NDS dla frakcji torakalnej ($0,05 \text{ mg/m}^3$) jest bardziej rygorystycznym kryterium w porównaniu z poprzednio obowiązującym NDS (1 mg/m^3) dla mgły tego kwasu.

WNIOSKI

Wyniki badań potwierdzają przydatność próbnika PPI do oznaczania frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI). Ponieważ frakcja torakalna stanowi średnio ok. 64% frakcji wdychalnej, można wnioskować, że ustalenie NDS na poziomie $0,1 \text{ mg/m}^3$ dla frakcji wdy-

chalnej kwasu siarkowego(VI) będzie wystarczająco chronić zdrowie pracownika, tak jak obecnie obowiązujące NDS ($0,05 \text{ mg/m}^3$) dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI).

PIŚMIENNICTWO

1. Pakulska D., Czerczak S.: Kwas siarkowy(VI) – mgły. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podst. Met. Oceny Środ. Pr. 2011;3(69): 95–132
2. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer: Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids and other industrial chemicals. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 54. Agency, Lyon 1992, ss. 41–119
3. American Conference of Governmental Industrial Hygienists: Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Conference, Cincinnati 2011
4. European Commission: Employment, social affairs and inclusion. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for sulphuric acid. SCOEL/SUM/105. Commission, Luksemburg 2007
5. Więcek E.: Kryteria zdrowotne pobierania próbek aerozoli w środowisku pracy. Podst. Met. Oceny Środ. Pr. 2011;2(68):5–21

6. PN-EN 481:1998. Atmosfera miejsca pracy. Określanie składu ziarnowego dla pomiaru frakcji wymiarowych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1998
7. SKC World Leader in Sampling Technologies [Internet]: SKC, Inc. 2016 [cytowany 24 listopada 2015]. Respirable PPIs – Reusable. Adres: <http://www.skcinc.com/prod/225-380.asp>
8. Hsu Y.-M., Wu C.-Y., Lundgren D.A., Birky B.K.: Size-resolved sulfuric acid mist concentrations at phosphate fertilizer manufacturing facilities in Florida. *Ann. Occup. Hyg.* 2007;51(1):81–89, <http://dx.doi.org/10.1093/annhyg/mel066>
9. Hsu Y.-M., Wu C.-Y., Lundgren D.A., Nall J.W., Birky B.K.: Chemical characteristics of aerosol mists in phosphate fertilizer manufacturing facilities. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2007;4:17–25, <http://dx.doi.org/10.1080/15459620601067225>
10. Bråtveit M., Haaland I.M., Moen B.E., Målsnes A.: Exposure to sulfuric acid in zinc production. *Ann. Occup. Hyg.* 2004;48(2):159–170, <http://dx.doi.org/10.1093/annhyg/meh011>
11. Breuer D., Heckmann P., Gusbeth K., Schwab G., Blaskowitz M., Moritz A.: Sulfuric acid at workplaces – Applicability of the new Indicative Occupational Exposure Limit Value (IOELV) to thoracic particles. *J. Environ. Monit.* 2011;14:440–445, <http://dx.doi.org/10.1039/c2em10659k>
12. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU z 2011 nr 274, poz. 1621*
13. Pośniak M., Pestka-Pędziwiatr B.: Kwas siarkowy(VI) – frakcja torakalna – metoda oznaczania. *Podst. Met. Oceny Środ. Pr.* 2012;1(71):97–103