



**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa**

**Zakład: Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych
Pracownia Aerozoli, Filtracji i Wentylacji**

665/PZ-TSB/2017/NC

TEMAT: Wykonanie pomiarów stężenia nanocząstek przed i po aplikacji powłok z
tlenku tytanu

ZLECENIODAWCA: Lumichem Jacek Zołociński
Józefa Ignacego Kraszewskiego 18
05-820 Reguły

Data rozpoczęcia
08.12.2017

Data zakończenia badań
29.12.2017

	Imię i nazwisko	Podpis
Główny wykonawca	dr inż. Tomasz Jankowski	
Wykonawcy	dr Przemysław Oberbek techn. Maria Paluszkiewicz	

Spis treści

1. Cel i zakres badań	3
2. Warunki i miejsca prowadzonych badań	3
3. Przyrządy pomiarowe.....	4
3.1. DiSCmini (Matter Aerosol/Testo)	4
3.2. Mini WRAS 1.371 (GRIMM)	4
3.3. Aspirator Gilair (Gilian) oraz próbnik MPS	4
3.4. Aspirator SG 10-2 (GSA) oraz próbnik FSP10	5
3.5. Skaningowy mikroskop elektronowy, SEM Jeol JSM-6610	5
3.6. Termohigrobarometr LB 701 (LAB-EL).....	5
4. Metodyka badań.....	5
5. Wyniki badań	10
5.1. Stężenie liczbowe nanocząstek.....	10
5.2. Stężenie masowe pyłu w pomieszczeniu	19
5.3. Stężenie masowe frakcji respirabilnej.....	25
5.4. Ocena mikroskopowa	26
5.5. Parametry powietrza.....	33
6. Podsumowanie i dyskusja wyników badań	33
7. Bibliografia	37
Oświadczenie	38

1. Cel i zakres badań

Celem badań było określenie stężenia nanocząstek w powietrzu przed oraz po aplikacji powłok z preparatu zawierającego nano ditlenek tytanu. Powłoki nanoszono na wycinki blatów, będące częścią stołów, aby sprawdzić, jak kształtuje się emisja nanocząstek w trakcie nakładania preparatu oraz czy następuje emisja wtórna nanocząstek ditlenku tytanu do powietrza atmosferycznego z nałożonej warstwy. Wykonano 3 całodobowe pomiary (określane dalej jako doby pomiarowe) podzielone na dwa etapy każdy:

1. w pierwszym etapie sprawdzano stężenie nanocząstek w powietrzu przed aplikacją powłok z ditlenku tytanu w celu określenia tzw. cząstek tła, do których odnoszone były wyniki pomiarów prowadzonych w drugim etapie. Czas trwania pomiarów tła wynosił około 2 godzin,
2. w drugim etapie określano stężenie nanocząstek po aplikacji powłok. W trakcie drugiego etapu na filtry pobierano także próbki pyłów znajdujących się w powietrzu w celu określenia stężenia masowego pyłu respirabilnego metodą grawimetryczną oraz do oceny mikroskopowej.

2. Warunki i miejsca prowadzonych badań

Badania wykonano w pomieszczeniu laboratoryjnym posiadającym wentylację mechaniczną (wyposażoną w filtry wysokoskuteczne F9), o kubaturze około 200 m³. Proces nakładania warstwy prowadzono w komorze o wymiarach 60 cm x 60 cm x 115 cm gwarantującej stały przepływ powietrza $V = 0,3 \text{ m/s}$ (Rys. 1). Preparat nanoszono na kwadratowy wycinek blatu o wymiarach 40 x cm 40 cm x 1 cm (Rys. 2). Pomiary przeprowadzono trzykrotnie przez 24 godziny, a proces pokrycia warstw wykonywany był za każdym razem na nowym, czystym wycinku blatu. Pomiary prowadzono w dniach od 12.12.2017 do 18.12.2017.



Rysunek 1. Komora z wymuszonym przepływem powietrza



Rysunek 2. Wycinki blatów, na które nakładano warstwy preparatu z nano ditlenkiem tytanu

3. Przyrządy pomiarowe

3.1. DiSCmini (Matter Aerosol/Testo)

DiSCmini jest przenośnym sensorem do pomiarów liczby i średnicy cząstek w oparciu o elektryczne ładowanie aerozoli z rozdzielczością czasową do 1 sekundy (1 Hz). DiSCmini wykrywa cząstki w zakresie rozmiarów od 5 do około 700 nm, podczas gdy wartość modalna wynosi poniżej 300 nm. Zakres badanych stężeń wynosi od około 10^3 do ponad 10^6 cząstek/cm³.

3.2. Mini WRAS 1.371 (GRIMM)

Mini WRAS, to spektrometr aerozoli o szerokim zakresie badawczym. Mierzy cząstki w zakresie wielkości od 10 nm do 35 μ m w 40 kanałach rozmiarowych. Minimalny czas skanu wynosi 60s (uśrednienie wyniku z 4 pomiarów 15-sekundowych). Zastosowany w badaniach do określenia stężenia masowego pyłu zawieszonego (frakcja PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁) o wymiarach submikronowych i większych.

3.3. Aspirator Gilair (Gilian) oraz próbnik MPS

Aspirator Gilair Plus oraz próbnik MPS stosowane są do poboru pyłów z powietrza na siateczki TEM (siatki Cu Quantifoil 1.2/1.3, 400 mesh wraz z uszczelniającymi podkładkami Agar Grids 2000 μ m Hole Copper 3.05 mm).

3.4. Aspirator SG 10-2 (GSA) oraz próbnik FSP10

Aspirator SG 10-2 GSA (umożliwiający pobieranie próbek powietrza z dużym strumieniem objętości, tzn. 10 dm³/min) wraz z próbnikiem FSP10 stosowany do określania stężenia masowego cząstek (z filtrami z włókna szklanego o średnicy 37 mm, CHMLAB GROUP); ważenie przeprowadzane z użyciem wagi Mettler Toledo typu UMX2.

3.5. Skaningowy mikroskop elektronowy, SEM Jeol JSM-6610

Jeol JSM-6610 stosowany do analizy mikroskopowej wraz z EDS Oxford X-Max do analizy chemicznej próbek. Podczas wykonywanych badań stosowano napięcie przyspieszające 3 kV. Obserwacje prowadzono w trybie SEI. Badany materiał znajdował się na miedzianych siateczkach temowskich (pobieranie próbek za pomocą próbniaka MPS).

3.6. Termohigrobarometr LB 701 (LAB-EL)

Termohigrobarometr LB-701 jest przeznaczony do pomiaru temperatury, ciśnienia atmosferycznego i wilgotności powietrza.

4. Metodyka badań

Metodyka stosowana w niniejszych badaniach została oparta na metodach badania rozprzestrzeniania się nanoobjektów, ich agregatów i aglomeratów (NOAA) w powietrzu w pomieszczeniach, w których występują źródła emisji NOAA opracowanych w CIOP-PIB [1, 2], a także na podstawie zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia WHO [3] oraz zaleceń zamieszczonych w publikacjach [4, 5].

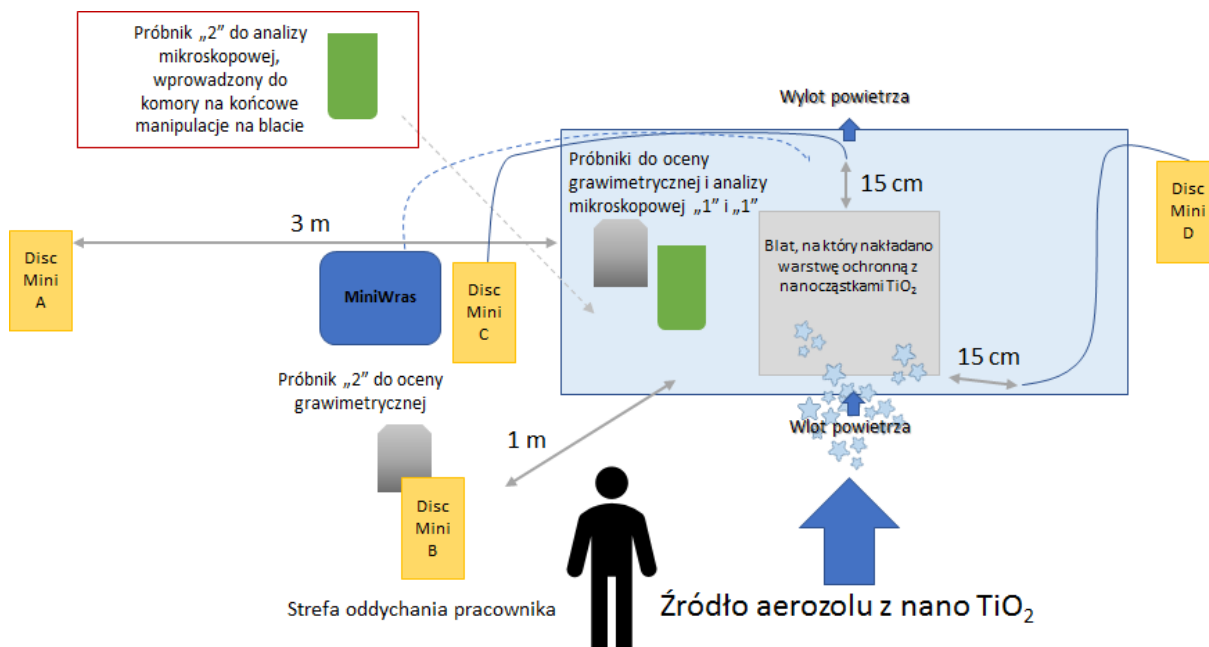
Metodyka obejmuje badanie parametrów charakteryzujących:

- NOAA – takich jak: liczbowe, masowe, kształt i skład chemiczny cząstek,
- powietrze – takich jak: temperatura, ciśnienie, wilgotność względna i prędkość powietrza.

Parametry charakteryzujące emisję NOAA określano z użyciem przenośnych mierników cząstek podających dane w czasie rzeczywistym. W celu określenia stężenia masowego,

kształtu i składu chemicznego NOAA obecnych w powietrzu próbki powietrza pobierano z zastosowaniem próbnika nanoaerozolu.

Stężenie liczbowe cząstek submikrometrycznych określone zostało za pomocą 4 liczników DiscMINI (Matter Aerosol AG; rejestrujący cząstki o średnicach od 1 do 700 nm) rozstawionych w pobliżu potencjalnego źródła emisji nanocząstek (3m od źródła, 1m od źródła na wysokości strefy oddychania osoby nakładającej warstwę ochronną, 15 cm od źródła przy wlocie do komory badawczej oraz 15 cm od źródła przy wylocie z komory badawczej) oraz licznika MiniWRAS (Grimm Labortechnik GmbH & Co. KG; rejestrujący cząstki o średnicach od 10 nm do 35 μm) ustawionego przy wlocie z komory badawczej. Rozmieszczenie urządzeń badawczych i blatu przedstawiono na poglądowej ilustracji poniżej (Rys. 3).



Rysunek 3. Rozmieszczenie urządzeń w pomieszczeniu badawczym

Aspirator Gilair (Gilian) oraz próbnik MPS zastosowano do poboru próbki pyłów na siateczkę miedzianą, do dalszej analizy mikroskopowej SEM (w celu potwierdzenia czy w próbce powietrza znajduje się ditlenek tytanu). Do poboru frakcji respirabilnej pyłów zastosowano aspirator SG 10-2 GSA (umożliwiający pobieranie próbek powietrza z dużym strumieniem objętości, tzn. 10 dm^3/min) wraz z próbnikiem FSP10 do oceny grawimetrycznej (frakcja respirabilna – frakcja aerozolu wnikać do dróg oddechowych, stwarzająca zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze wymiany gazowej; pobieranie próbek na filtr z włókna szklanego o średnicy 37 mm). W celu określenia stężeń masowych pyłu respirabilnego filtry

pomiarowe wazone są przed i po pobraniu próbek na mikrowadze METTLER TOLEDO UMX2). Przed i po pobraniu próbek powietrza, filtry pomiarowe przed ich zważeniem, kondycjonowane przez 24h. W dniu pomiarów określane były parametry powietrza, takie jak: temperatura, wilgotność względna, prędkość oraz ciśnienie atmosferyczne (termohigrobarometr LAB-EL LB 701).

Badania przeprowadzono w celu sprawdzenia obecności nanocząstek w powietrzu przed oraz po aplikacji powłok z preparatu zawierającego nano ditlenek tytanu oraz ewentualnego określenia stężenia NOAA. Powłoki nanoszono na przygotowane wcześniej wycinki blatów, aby sprawdzić, jak kształtuje się emisja nanocząstek w trakcie nakładania preparatu oraz czy następuje emisja wtórna nanocząstek ditlenku tytanu do powietrza atmosferycznego z nałożonej warstwy. Wykonano 3 całodobowe pomiary podzielone na dwa etapy każdy:

- a) w pierwszym etapie sprawdzano stężenie nanocząstek w powietrzu przed aplikacją powłok z ditlenku tytanu w celu określenia tzw. cząstek tła, do których odnoszone były wyniki pomiarów prowadzonych w drugim etapie. Czas trwania pomiarów tła wynosił około 2 godzin.
- b) w drugim etapie określono obecność i stężenie nanocząstek po aplikacji powłok. W trakcie tego etapu na filtry pobierano także próbki pyłów znajdujących się w powietrzu w celu określenia stężenia masowego pyłu respirabilnego metodą grawimetryczną i do oceny mikroskopowej. Po około 1,5h oraz po 24h wykonano pięciominutowe manipulacje na blacie (przemieszczanie przedmiotów codziennego użytku, drapanie, tarcie, itp.) w celu sprawdzenia trwałości warstwy i ewentualnej wtórnej emisji nanocząstek.

Preparatem zawierającym nano ditlenek tytanu jest Titansolid™, stosowany do tworzenia cienkich warstw ochronnych wykorzystujących efekt fotokatalityczny (ISO 22197, część 1) do zwiększania czystości powierzchni. Preparat jest roztworem wodnym zawierającym 1% TiO_2 (gęstość $3,9 \text{ g/cm}^3$, wielkość krystalitów około 15 nm, powierzchnia właściwa BET $225 \text{ m}^2/\text{g}$).

Z uwagi na fakt, że obecnie brak jest powszechnie akceptowanych metod do oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na NOAA, bazujących na danych pomiarowych określanych w rzeczywistych warunkach narażenia oraz brak jest wartości referencyjnych (dopuszczalnych) w odniesieniu do poszczególnych NOAA występujących w środowisku pracy

wyniki odniesiono do zaleceń zawartych w [2, 3]. Według nich stężenie liczbowe nanocząstek TiO_2 nie powinno przekraczać 40000 cząstek na cm^3 . W przypadku stężenia masowego zalecenia podają od $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla nanocząstek ditlenku tytanu. Według zaleceń opracowanych w CIOP-PIB i podanych w publikacjach [1, 4, 5] narażenie na NOAA można także określić ze stosunku średniej liczby nanocząstek znajdujących się w powietrzu podczas danego procesu do średniej liczby nanocząstek zarejestrowanych podczas pomiaru tła (patrz Tabela 1).

Parametr / metoda	Poziomy narażenia			
	1	2	3	4
Stężenie liczbowe / metoda pomiaru w czasie rzeczywistym	$W_{L,n}^{(1)}$ poniżej 1.1	$W_{L,n}^{(1)}$ pomiędzy 1.1-1.5	$W_{L,n}^{(1)}$ pomiędzy 1.5-2	$W_{L,n}^{(1)}$ powyżej 2
	lub	lub	lub	lub
Stężenie masowe / metoda grawimetryczna	poniżej krotności 0.1 WD lub WR ^(**)	pomiędzy krotnościami 0.1-0.5 WD lub WR ^(**)	pomiędzy krotnościami 0.5-1 WD lub WR ^(**)	powyżej krotności 1 WD lub WR ^(**)
Potwierdzenie obecności NOAA stosowanych nanomateriałów (kształt i skład chemiczny) / metoda mikroskopowa SEM z detektorem EDS	nieobecne/ obecne	nieobecne/ obecne	nieobecne/ obecne	nieobecne/ obecne

⁽¹⁾ Wskaźnik narażenia, czyli stosunek stężenia liczbowego określonego podczas czynności z nanomateriałami do stężenia „tła” lub stężenia przed danym procesem.

^(**) Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia lub wartość referencyjna.

Tabela 1. Kryteria oceny narażenia na NOAA występujące w środowisku pracy

W procesie zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na NOAA może być stosowana metoda bazująca na ustalaniu kategorii zagrożenia i szacowaniu poziomu narażenia przedstawiona w dokumencie ISO/TS 12901-2:2014 [6]. Zgodnie z tym dokumentem, korzystając z Tabeli 1 można określić poziom narażenia. W przypadku nanocząstek ditlenku tytanu, które w świetle ostatnich doniesień [7, 8] stanowią niewielkie lub umiarkowane zagrożenie dla zdrowia należy nadać kategorię zagrożeń B lub C. Zestawienie poziomu narażenia z kategorią narażenia pozwala w efekcie ocenić ryzyko zawodowe - patrz Tabela 2.

Kategorie zagrożenia		Poziomy narażenia			
		1	2	3	4
	A	małe	małe	małe	średnie
	B	małe	małe	średnie	duże
	C	małe	średnie	średnie	duże
	D	średnie	średnie	duże	duże
	E	średnie	duże	duże	duże

Tabela 2. Kryteria oceny narażenia na NOAA występujące w środowisku pracy

Cztery urządzenia DiscMini pozwoliły na ocenę emisji nanocząstek w pobliżu źródła emisji – gdzie nakładano preparat oraz ewentualnego narażenia pracownika na NOAA. Podczas badań prowadzono rejestr zdarzeń, który umożliwił określenie ewentualnych, dodatkowych źródeł emisji pyłów, ułatwił interpretację wyników, czas prowadzenia procesów oraz manipulacji na wycinkach blatów.

Miernik MiniWras pozwolił na ocenę stężenia masowego pyłów zawieszonych w powietrzu z uwzględnieniem frakcji pyłu zawieszonego PM₁₀, PM_{2,5} oraz PM₁ (frakcja pyłu o wielkości do 10 µm, do 2,5 µm oraz do 1 µm). Dzięki temu możliwe było obserwowanie cząstek submikronowych, z których część mogła być dużymi aglomeratami nanocząstek.

Ocena mikroskopowa pozwoliła na ocenę chemiczną próbek pyłu zebranych w trakcie nakładania warstwy oraz po 24h od rozpoczęcia badań. Pobieranie próbek prowadzone było przez minimum 15 minut. Analiza ta umożliwia stwierdzenie czy ditlenek tytanu znajdował się w powietrzu w momencie pobierania próbki.

Ocena grawimetryczna pozwoliła na ocenę stężenia masowego frakcji respirabilnej pyłu mogącej zawierać NOAA w dwóch okresach czasowych: w trakcie nakładania warstwy oraz na koniec badań, po 24h. Pobieranie próbek prowadzone było przez minimum 15 minut. Frakcja respirabilna została pobrana zgodnie z normą PN-91/Z-04030/06 „*Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową*” [9]. Oznaczanie frakcji respirabilnej (pyłu respirabilnego) przeprowadzono metodą filtracyjno-wagową. W celu określenia stężenia frakcji respirabilnej zapyłone powietrze zasysano ze znanym strumieniem objętości i w określonym czasie, kolejno przez mikrocyklon stanowiący selektor wstępny, zatrzymujący frakcje grubo dyspersyjne, a następnie przez filtr pomiarowy, na którym osadzała się pozostała respirabilna frakcja pyłu.

Masę pyłu zatrzymanego na filtrze wyznaczono jako przyrost masy filtru ważonego przed pobraniem i po pobraniu próbki pyłu. Stężenie frakcji respirabilnej obliczano jako stosunek masy pyłu na danym filtrze do objętości przefiltrowanego powietrza ze wzoru:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 1000$$

w którym: m_2 - masa filtru po pobraniu próbki, miligramy,
 m_1 - masa filtru przed pobraniem próbki, miligramy,
 V - objętość próbki powietrza obliczona jako iloczyn strumienia
 objętości pobieranego powietrza i czasu pobierania, dm³.

Termohigrobarometr LAB-EL zastosowano przed i po pomiarach - w celu sprawdzenia czy nie ma ewentualnych zmian mikroklimatu i eliminacji ich wpływu na wyniki pomiarów.

5. Wyniki badań

5.1. Stężenie liczbowe nanocząstek

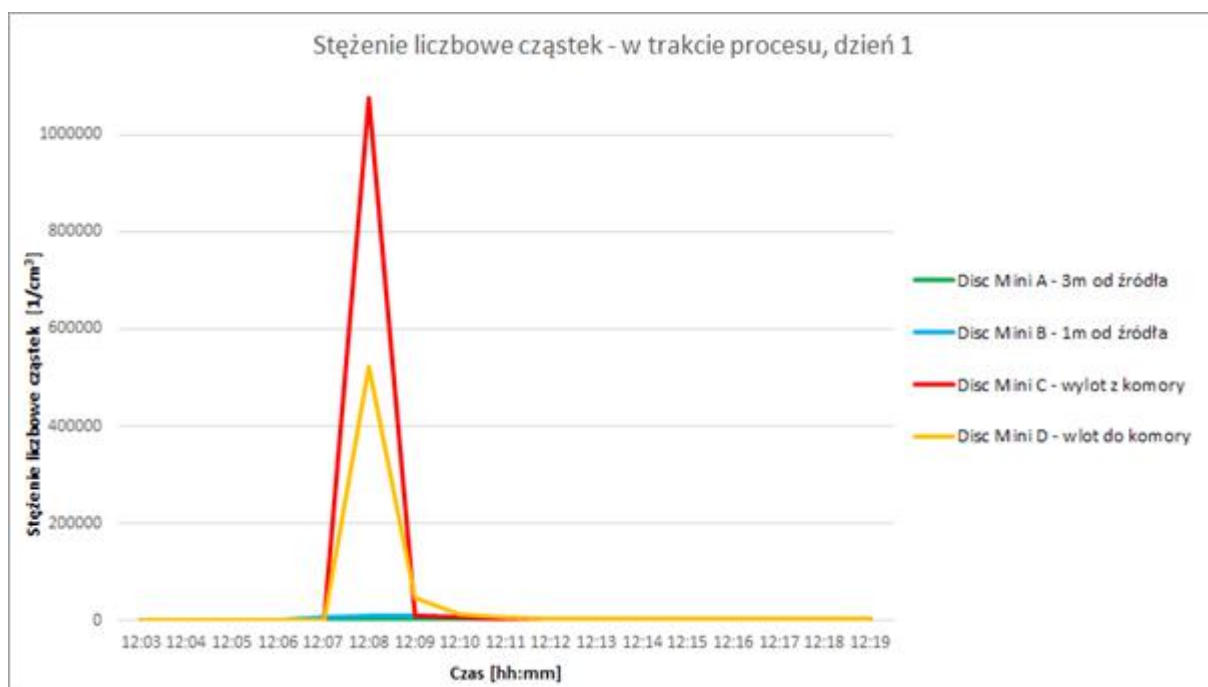
Stężenie liczbowe nanocząstek było rejestrowane przez całą dobę podczas danego pomiaru (3 doby pomiarowe). Przez pierwsze dwie godziny danej doby pomiarowej rejestrowano stężenie liczbowe cząstek tła. Następnie przez około 15 minut rejestrowano czynności związane z procesem. Po tym czasie zaczynał się okres opadania pyłu po procesie i stężenie nanocząstek dochodziło do poziomu tła. Po około 1,5h przeprowadzono pięciominutowe manipulacje na wycinku blatu, który był pokryty warstwą ochronną preparatu zawierającego nano TiO₂ (manipulacja na wycinku blatu #1). Przed zakończeniem badań, po około 24h powtórzono pięciominutowe manipulacje na wycinku blatu (manipulacja na wycinku blatu #2). Na poniższych wykresach zaprezentowano stężenie liczbowe nanocząstek (do rozmiarów 300 nm) zarejestrowane przez mierniki DiscMini w trakcie procesów, manipulacji na wycinkach blatu oraz stężenie liczbowe zarejestrowane w monitorowanym okresie czasu po przeprowadzeniu procesu. W Tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów cząstek tła.

	BADANIE CZĄSTEK TŁA		
	pomiar #1	pomiar #2	pomiar #3
DiscMini A	2127	2159	3156
DiscMini B	2157	2060	3050
DiscMini C	1493	1389	1634
DiscMini D	1684	1586	1929
Średnia liczba cząstek tła w cm ³	1865	1799	2442

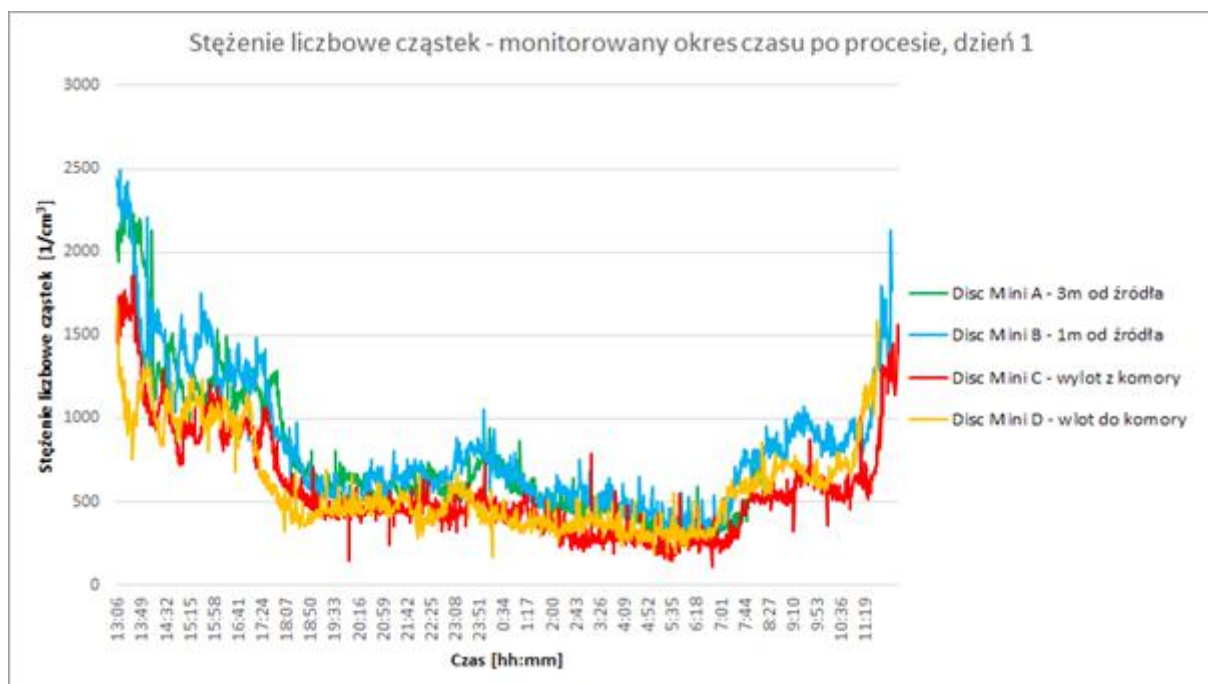
Tabela 3. Średnia liczba cząstek tła podczas dni pomiarowych.

Warto zaznaczyć, że przeciętnie, w pomieszczeniach mieszkalnych liczba nanocząstek w cm³ powietrza dochodzi do 20 tysięcy. Niewielkie różnice w wynikach pomiarowych powietrza w danych dniach wynikają z niejednorodności powietrza, napływu powietrza z zewnątrz, zapylenia związanego ze smogiem (pomimo stosowania filtrów w wentylacji część cząstek penetruje do pomieszczenia), ruchu powietrza, pracy osób i ich przemieszczania się, działających komputerów w pomieszczeniu itp.

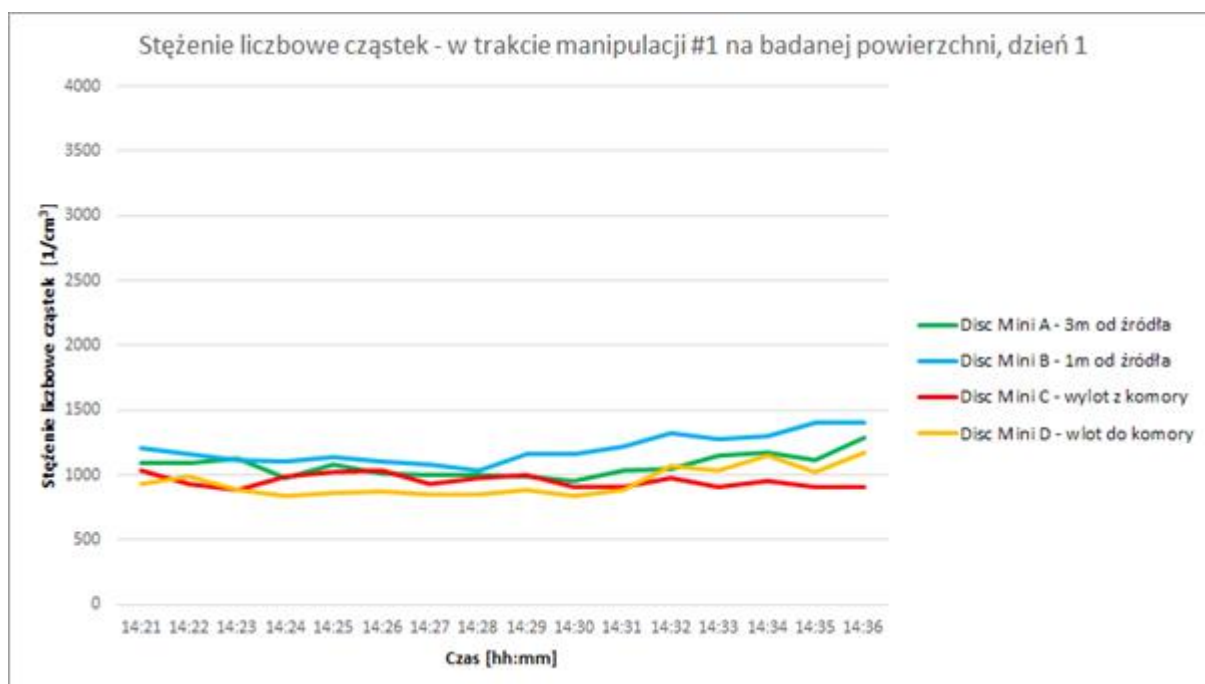
Na Rys. 4-15 przedstawiono wyniki pomiarów stężenia liczbowego. Wykresy na Rys. 4-7 dotyczą badania 1, wykresy na Rys. 8-11 dotyczą badania 2, wykresy na Rys. 12-15 dotyczą badania 3.



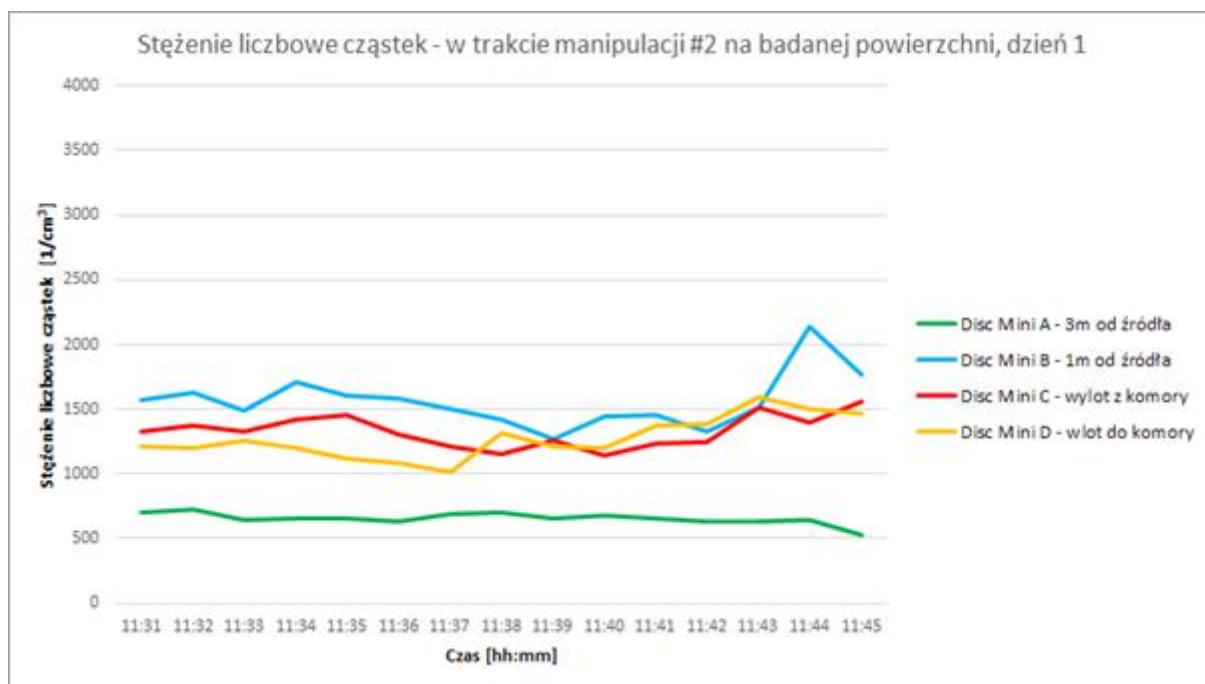
Rysunek 4. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie procesu nakładania warstwy; badanie pierwsze.



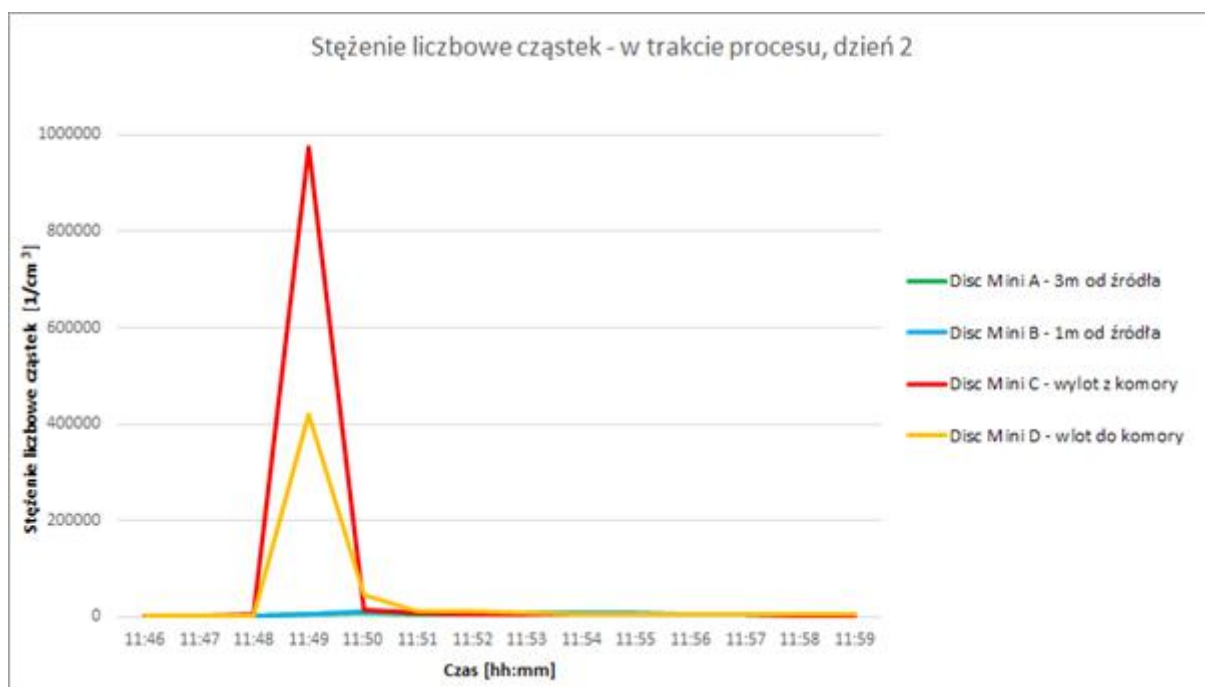
Rysunek 5. Stężenie liczbowe nanocząstek w monitorowanym okresie czasu po procesie; badanie pierwsze.



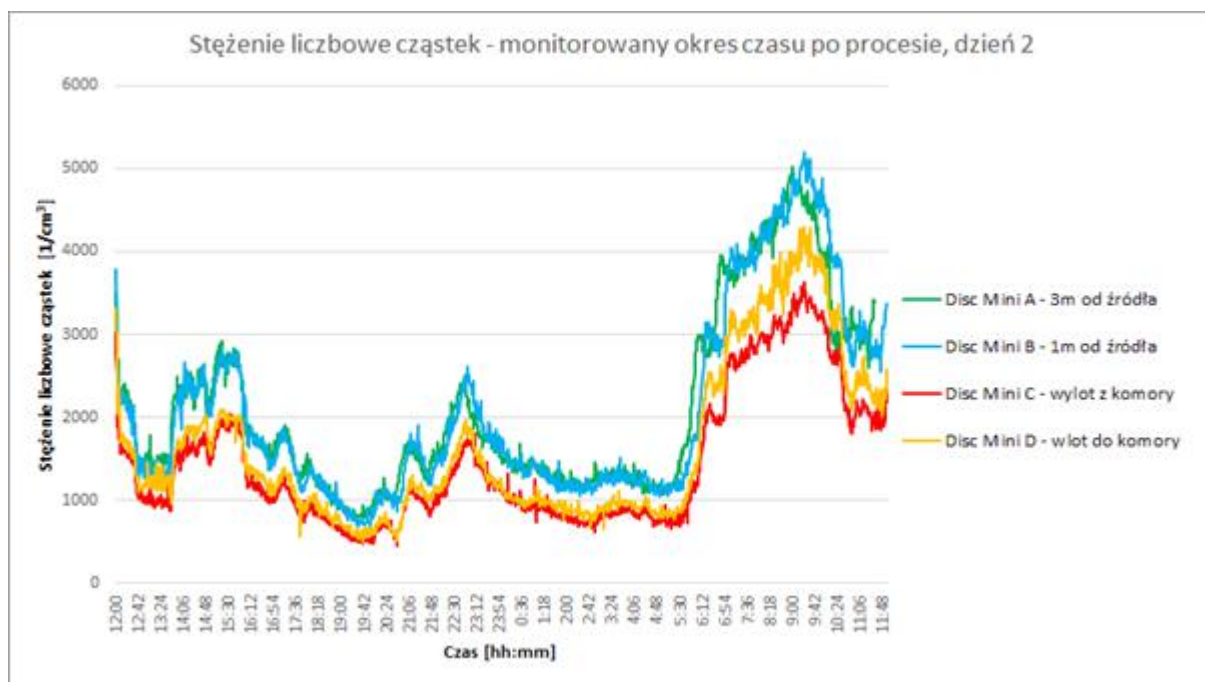
Rysunek 6. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie manipulacji #1 na wycinku blatu; badanie pierwsze.



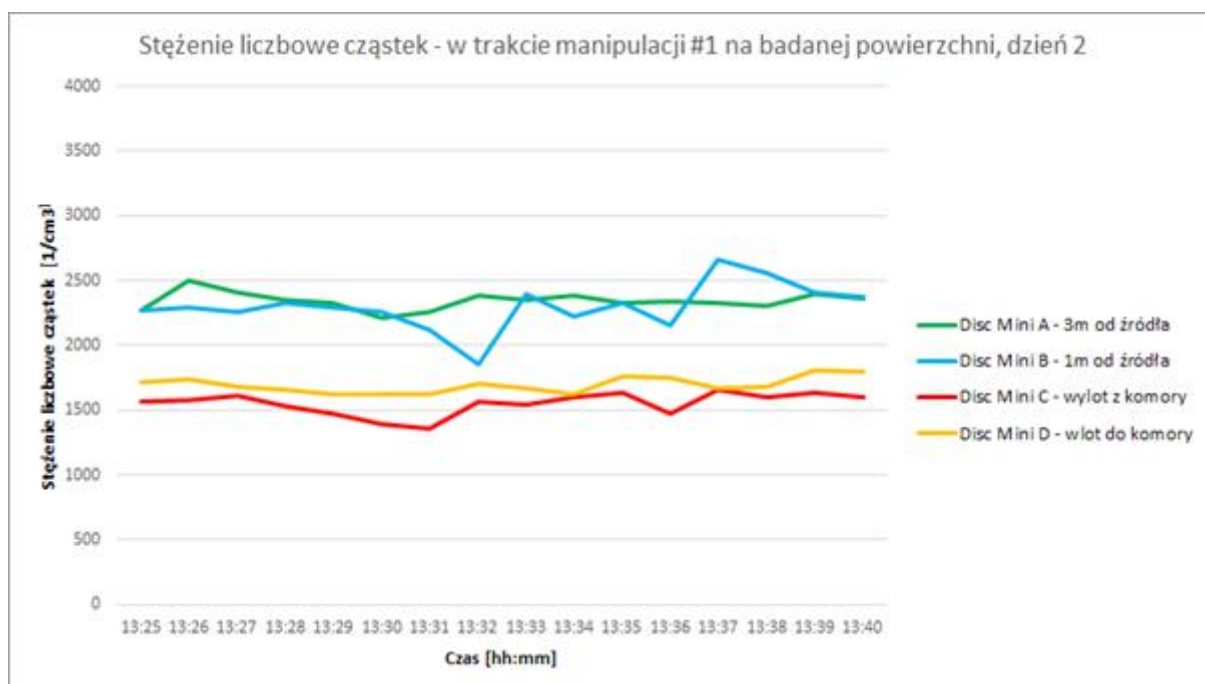
Rysunek 7. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie manipulacji #2 na wycinku blatu; badanie drugie.



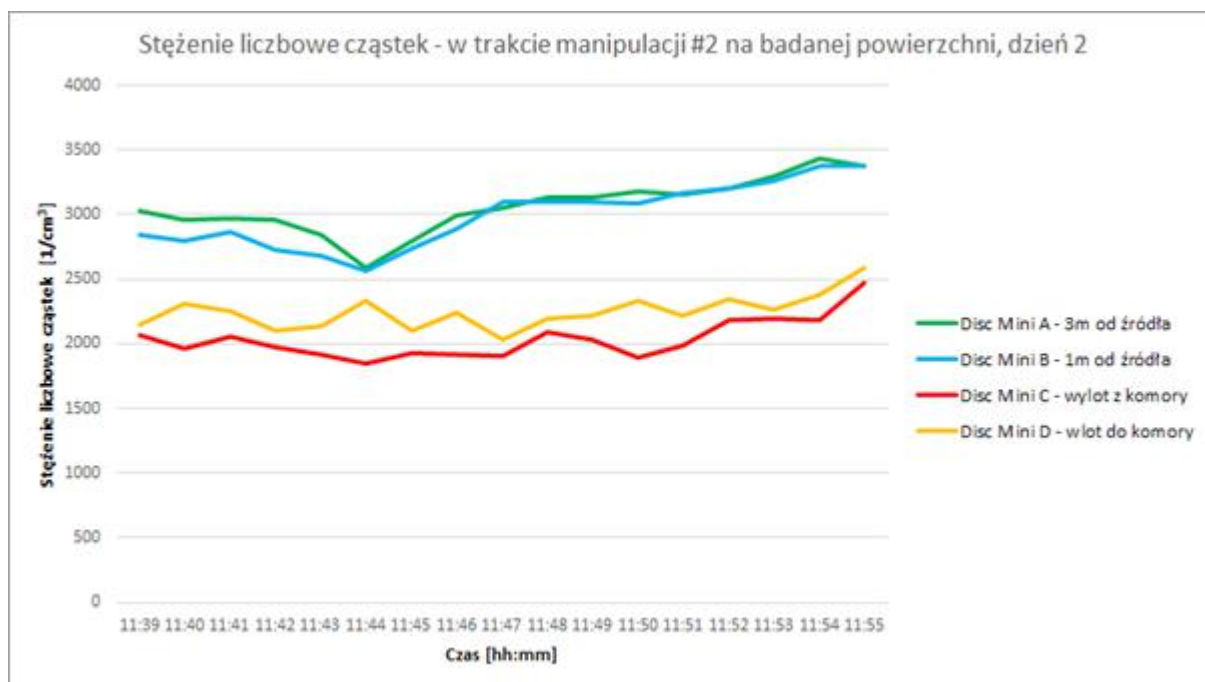
Rysunek 8. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie procesu nakładania warstwy; badanie drugie.



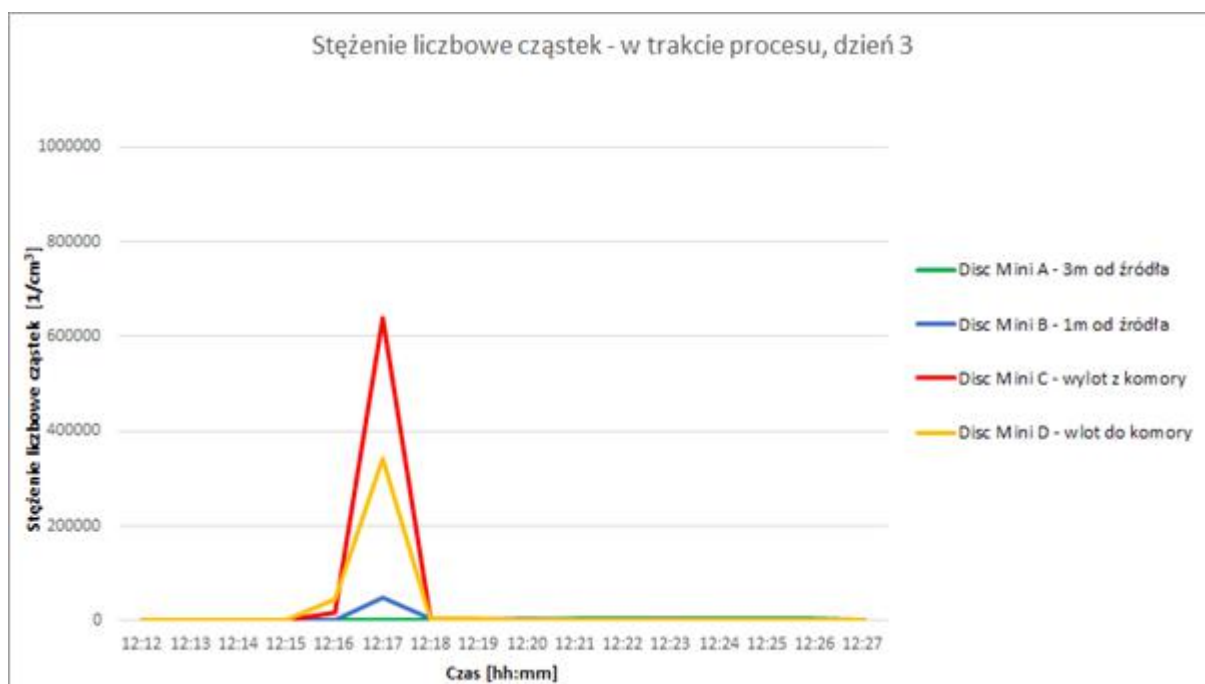
Rysunek 9. Stężenie liczbowe nanocząstek w monitorowanym okresie czasu po procesie; badanie drugie.



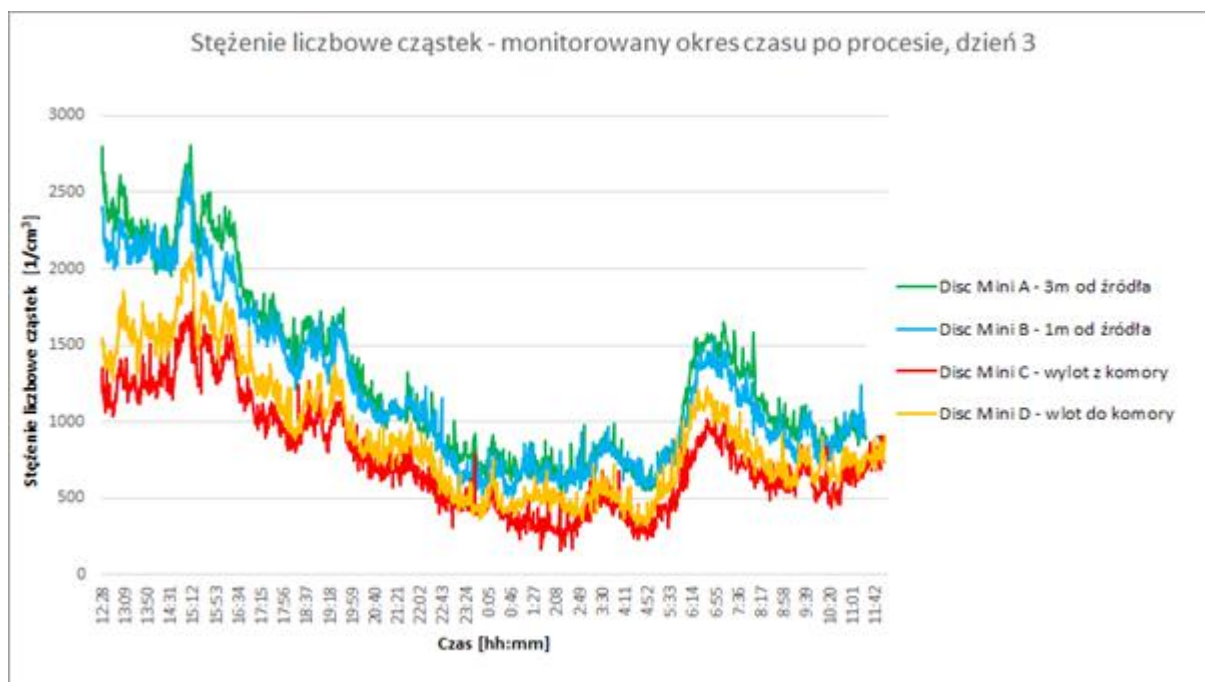
Rysunek 10. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie manipulacji #1 na wycinku blatu; badanie drugie.



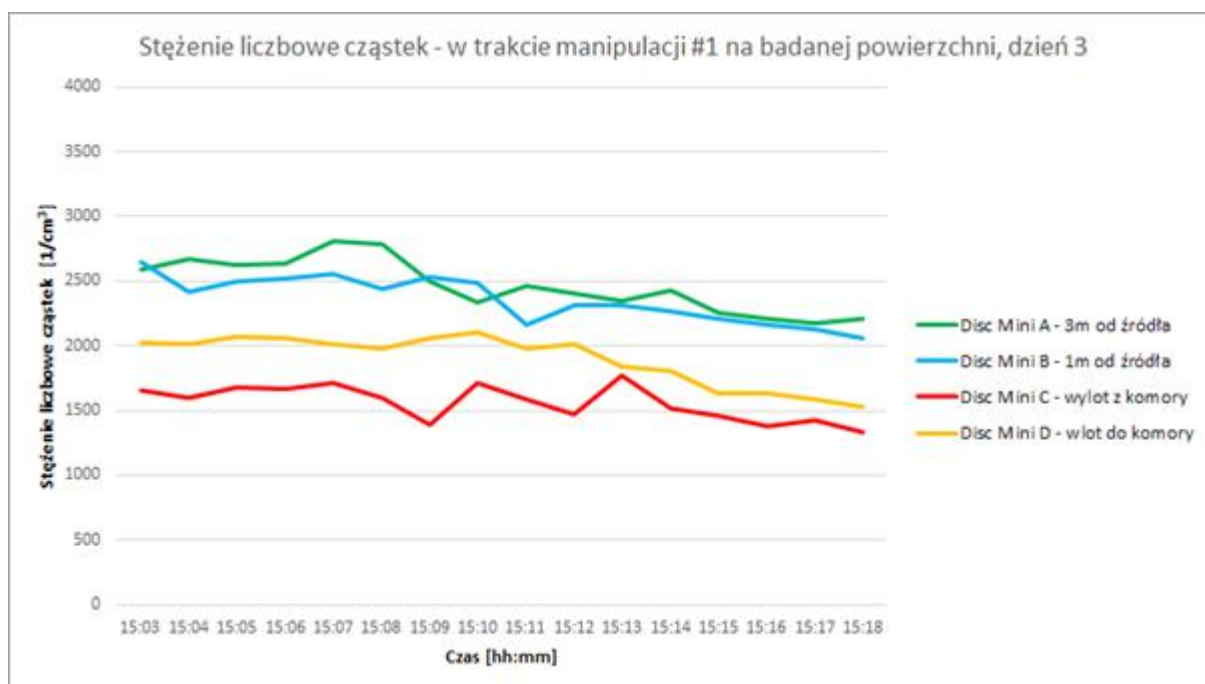
Rysunek 11. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie manipulacji #2 na wycinku blatu; badanie trzecie.



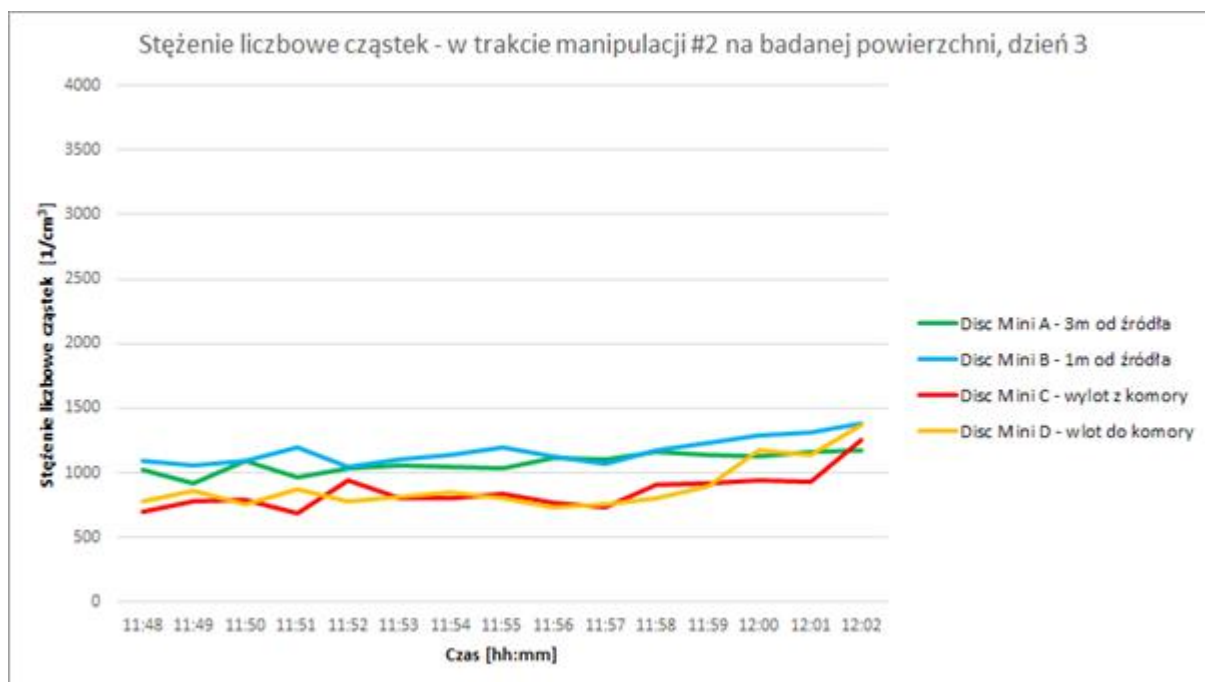
Rysunek 12. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie procesu nakładania warstwy; badanie trzecie.



Rysunek 13. Stężenie liczbowe nanocząstek w monitorowanym okresie czasu po procesie; badanie trzecie.



Rysunek 14. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie manipulacji #1 na wycinku blatu; badanie trzecie.



Rysunek 15. Stężenie liczbowe nanocząstek w trakcie manipulacji #2 na wycinku blatu; badanie trzecie.

Poza okresem nakładania warstw liczba nanocząstek w stosunku do liczby nanocząstek tła była bardzo podobna, poniżej przyjętego progu narażenia. Oprócz okresu nakładania warstw ochronnych liczba nanocząstek na cm^3 nie przekraczała 10 tysięcy, czyli była daleka od zalecanego progu 40 tysięcy nanocząstek. Stosunek liczby cząstek zarejestrowanych w

trakcie procesu nakładania warstwy ochronnej z nano ditlenkiem tytanu (uśrednione dla każdej minuty) w stosunku do cząstek tła przedstawiono w Tabeli 4.

		Stosunek liczby cząstek w trakcie procesu do liczby cząstek tła			
	Minuta:	DiscMini A	DiscMini B	DiscMini C	DiscMini D
Badanie #1	1	0,83	0,92	0,58	1,39
	2	0,81	0,87	0,58	1,32
	3	0,86	0,84	0,57	1,28
	4	0,87	4,17	0,54	6,31
	5	0,83	5,03	576,76	7,61
	6	1,79	5,32	5,72	8,05
	7	2,54	3,11	3,29	4,70
	8	1,90	2,64	2,41	4,00
	9	1,90	2,56	2,00	3,88
	10	2,05	2,32	1,81	3,51
	11	1,96	2,16	1,68	3,27
	12	1,86	1,88	1,35	2,84
	13	1,67	1,60	1,23	2,43
	14	1,37	1,39	0,90	2,10
	Średnia:	1,52	2,49	42,82	3,76
	Minuta:	DiscMini A	DiscMini B	DiscMini C	DiscMini D
Badanie #2	1	1,18	1,10	0,71	0,85
	2	1,10	1,13	0,64	0,80
	3	1,26	1,08	3,44	0,84
	4	1,20	2,77	541,38	234,43
	5	3,14	6,05	8,20	25,03
	6	4,91	5,32	5,40	7,06
	7	3,59	3,91	3,74	5,75
	8	3,38	4,49	3,33	4,26
	9	4,00	4,41	3,45	3,80
	10	3,81	4,01	3,13	3,79
	11	3,28	3,42	2,84	3,37
	12	2,81	3,10	2,49	2,89
	13	2,37	2,54	2,12	2,49
	14	2,10	2,31	1,97	2,21
	Średnia:	2,72	3,26	41,63	21,25
	Minuta:	DiscMini A	DiscMini B	DiscMini C	DiscMini D
Badanie #3	1	0,92	0,98	0,36	0,45
	2	0,93	0,79	0,36	0,42
	3	0,94	0,78	0,42	0,41
	4	0,94	0,79	0,39	0,46
	5	0,97	0,86	6,66	18,31
	6	0,94	19,69	261,80	139,98
	7	1,01	1,49	1,27	1,46
	8	1,04	1,15	0,67	1,27
	9	1,11	1,24	0,75	1,09
	10	1,31	1,10	0,63	0,91
	11	1,61	1,15	0,66	0,79
	12	1,60	1,19	0,63	0,86
	13	1,40	1,12	0,60	0,79
	14	1,26	1,09	0,64	0,81
	Średnia	1,14	2,39	19,70	12,00

Tabela 4. Stosunek liczby cząstek zarejestrowanych w trakcie procesów nakładania warstwy do liczby cząstek tła.

Wartości podane w Tabeli 4 pozwalają na określenie poziomu narażenia, który w zestawieniu z kategorią zagrożeń (patrz Tabela 2) pozwala ocenić ryzyko zawodowe.

Wartości:

- poniżej 1,1 oznaczają małe ryzyko zawodowe,
- w przedziale 1,1 -1,5 oznaczają małe bądź średnie ryzyko zawodowe,
- w przedziale 1,5-2 oznaczają średnie ryzyko zawodowe,
- powyżej 2 oznaczają duże ryzyko.

Kolorem czerwonym zaznaczono wartości powyżej 2 (którym należy przypisać 4 poziom narażenia wg Tabeli 1).

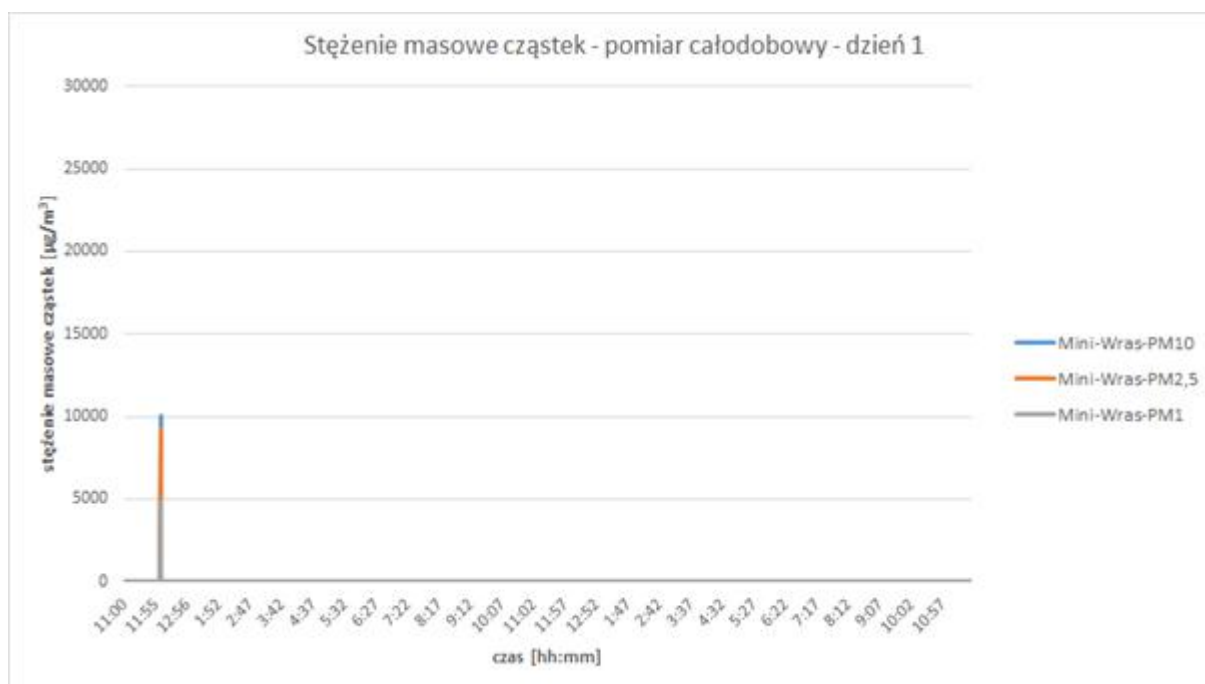
W pierwszym badaniu, w przypadku miernika znajdującego się najbliżej źródła, na który nawiewane było powietrze zawierające nano ditlenek tytanu stężenie liczby nanocząstek było na tyle duże, że stanowiło duże zagrożenie zdrowotne, ale utrzymywało się tylko przez kilka minut.

W drugim badaniu, wszystkie mierniki wykazały spore stężenie nanocząstek i w efekcie duże ryzyko zdrowotne dla osoby nakładającej warstwę, ale było ono bardzo krótkie i spadało do bezpiecznego poziomu po około 20 minutach po zakończeniu procesu – w tym czasie należy zachować wszelkie możliwe środki ostrożności i stosować odpowiednie ochrony indywidualne.

W trzecim badaniu nakładanie warstw tylko przez dwie minuty wiązało się ze zwiększonym ryzykiem. Może być to związane z zastosowaniem nieco niższego ciśnienia w pistolecie stosowanym do nakładania warstwy. Proces nakładania był jednak prowadzony w takim samym czasie jak w przypadku badania 1 i 2.

5.2. Stężenie masowe pyłu w pomieszczeniu

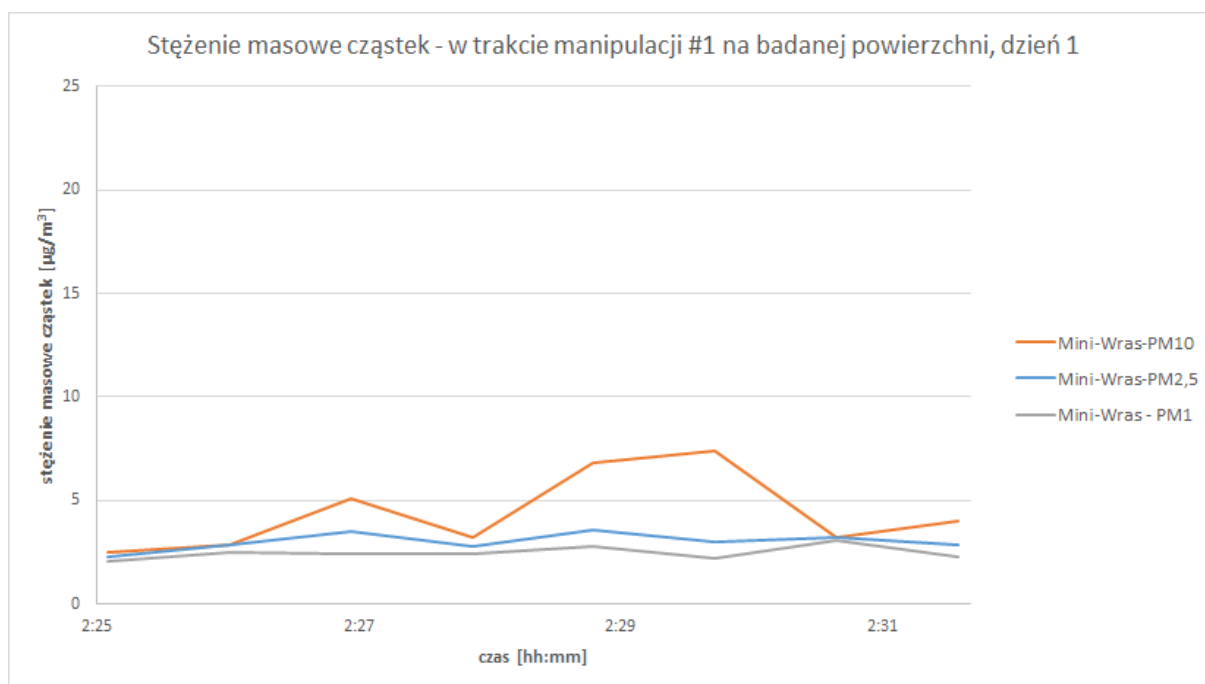
Miernik MiniWras pozwolił na ocenę stężenia masowego pyłów w powietrzu z uwzględnieniem frakcji PM1, PM2,5 oraz PM10. Na Rys. 22-33 przedstawiono wykresy prezentujące stężenia masowe całych dób pomiarowych, z wycinków czasowych prezentujących nakładanie warstwy oraz manipulacje na wycinkach blatów (Rys 16-19 dotyczą badania 1, Rys. 20-23 dotyczą badania 2, Rys. 24-27 dotyczą badania 3).



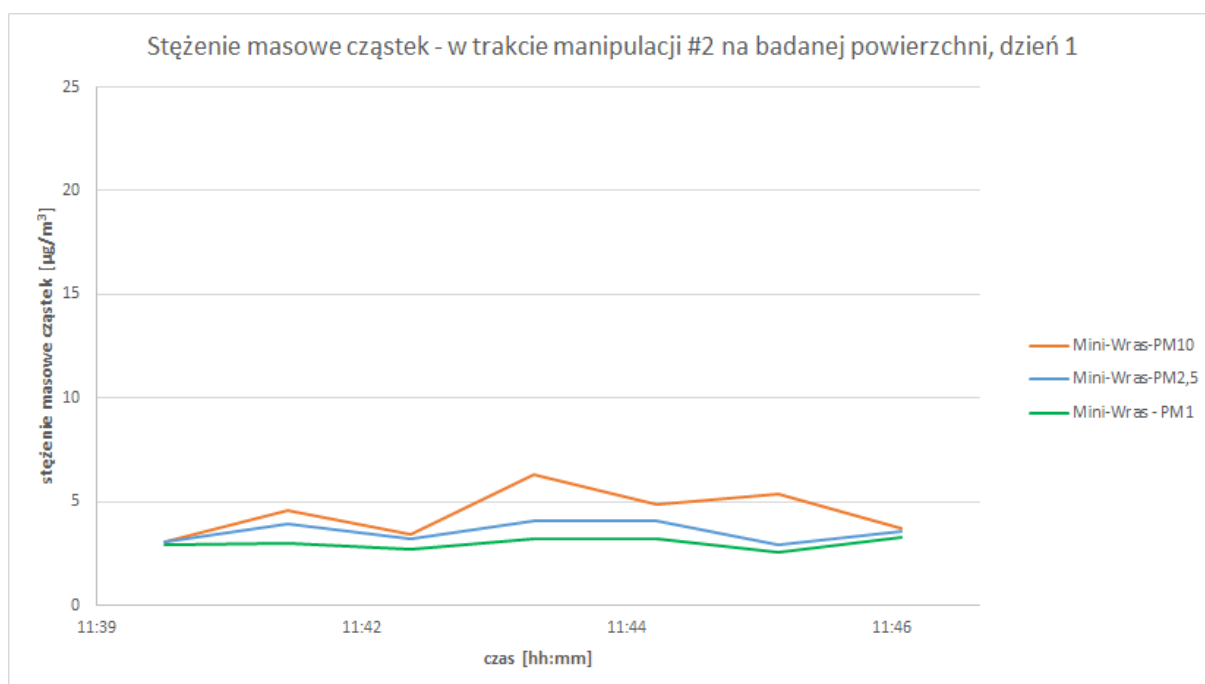
Rysunek 16. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie całej doby; pierwsze badanie.



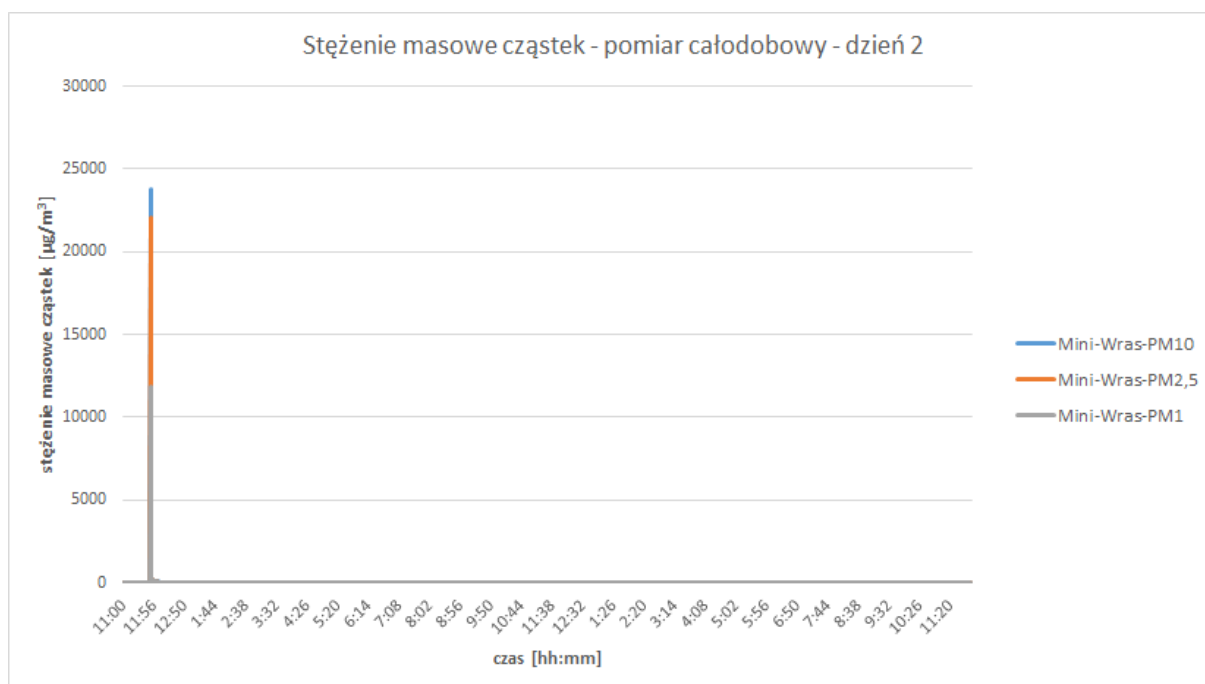
Rysunek 17. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie procesu nakładania warstwy; pierwsze badanie.



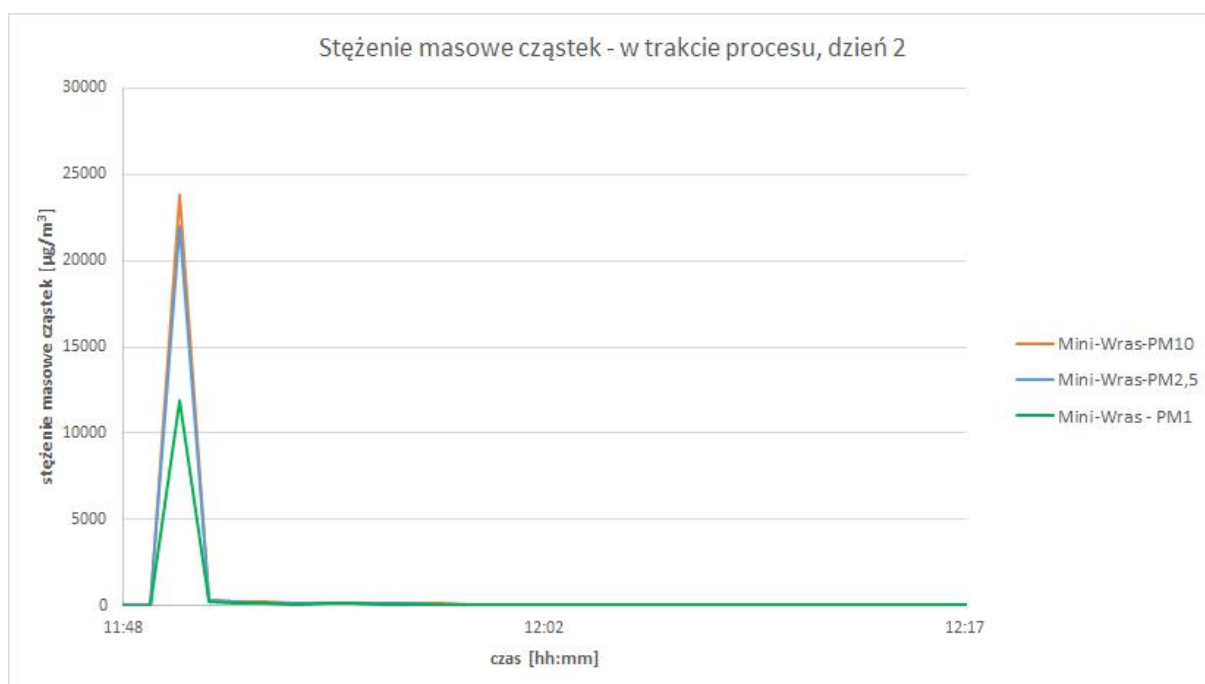
Rysunek 18. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie manipulacji #1 na wycinku blatu; pierwsze badanie.



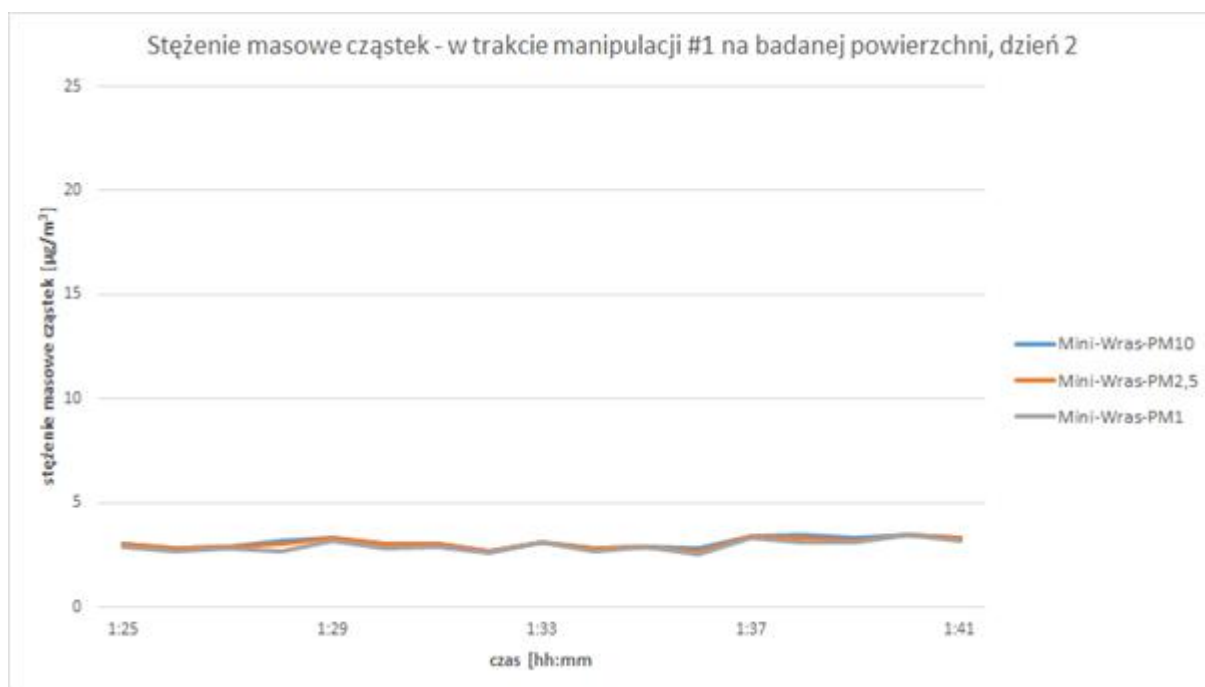
Rysunek 19. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie manipulacji #2 na wycinku blatu; pierwsze badanie.



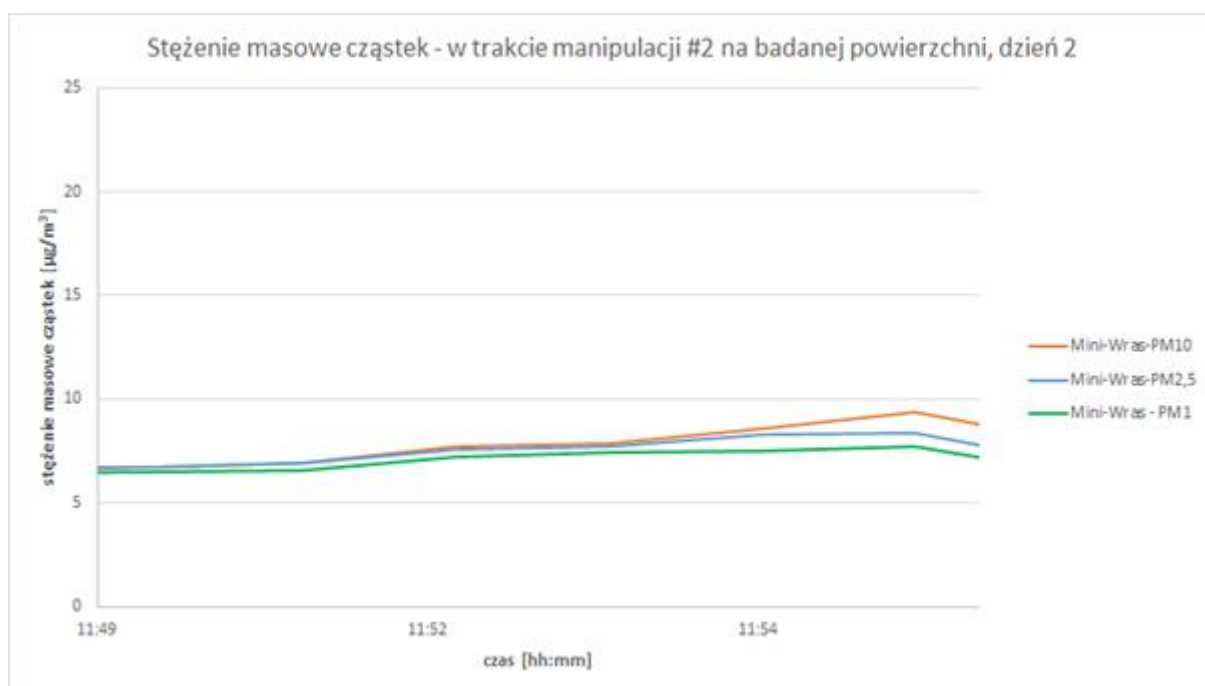
Rysunek 20. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie całej doby; drugie badanie.



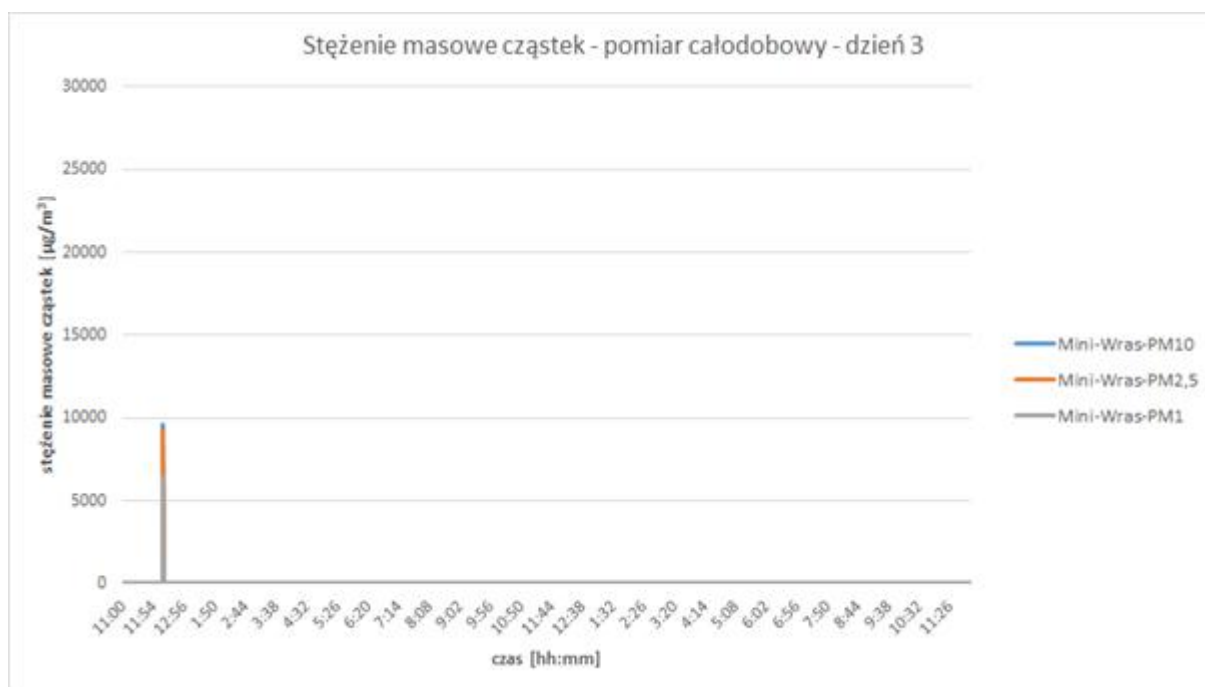
Rysunek 21. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie procesu nakładania warstwy; drugie badanie.



Rysunek 22. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie manipulacji #1 na wycinku blatu; drugie badanie.



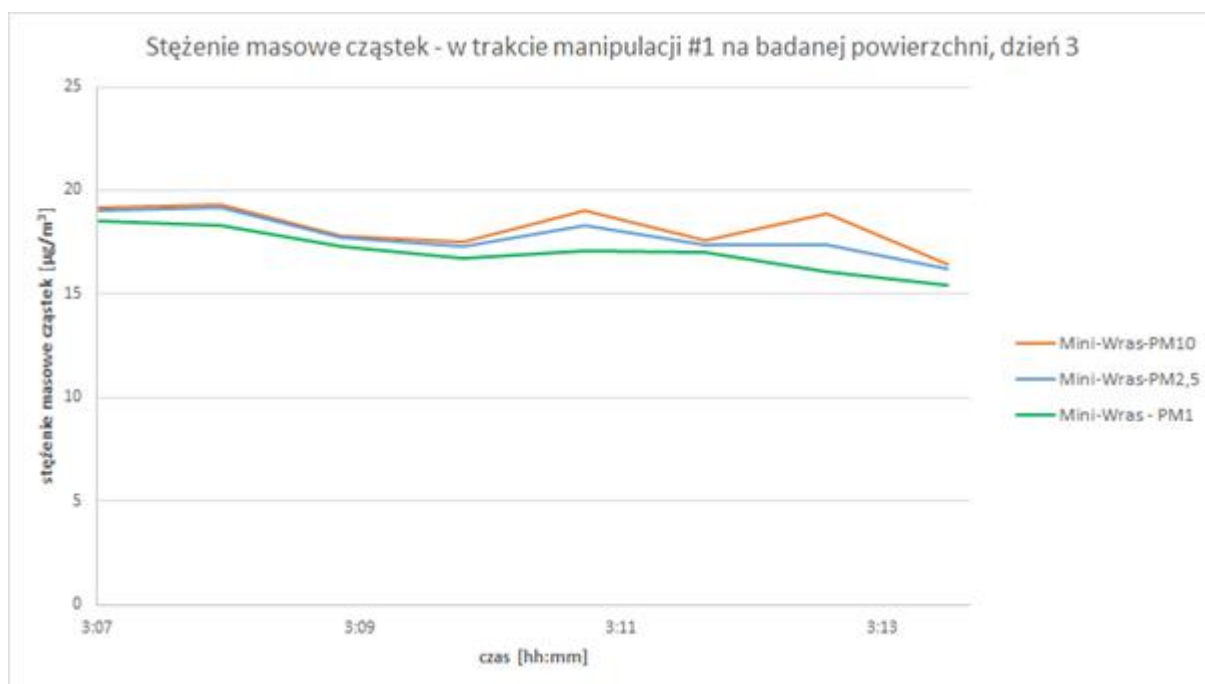
Rysunek 23. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie manipulacji #2 na wycinku blatu; drugie badanie.



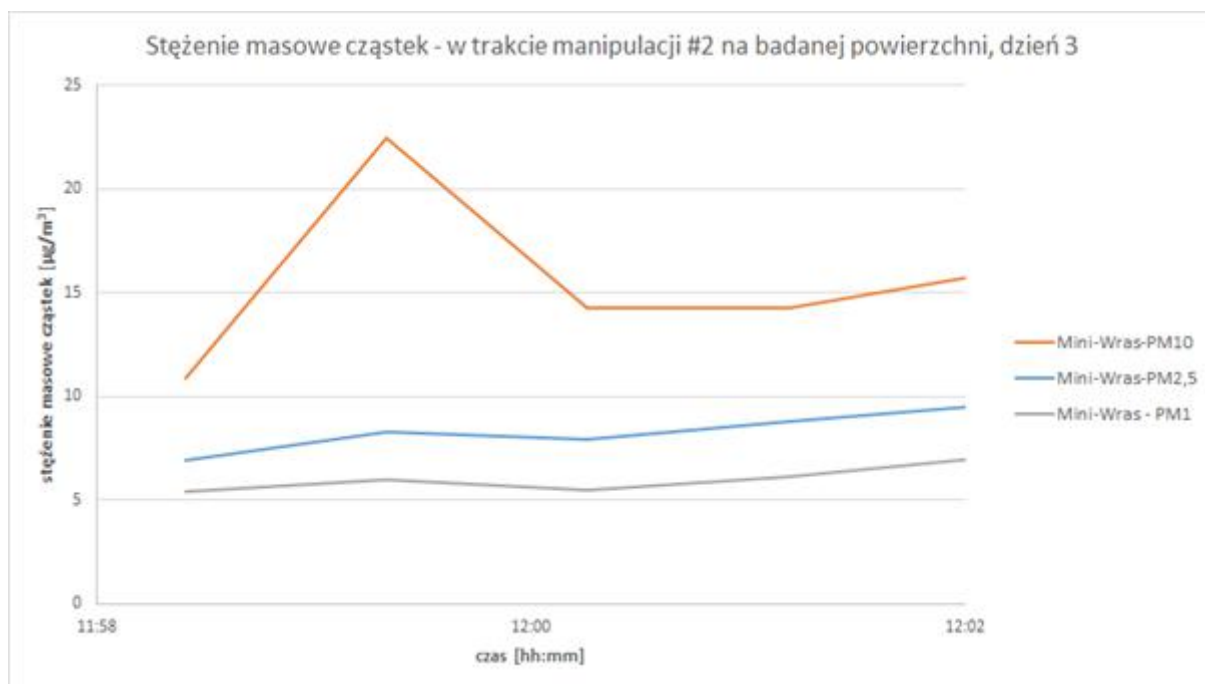
Rysunek 24. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie całej doby; trzecie badanie.



Rysunek 25. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie procesu nakładania warstwy; trzecie badanie.



Rysunek 26. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie manipulacji #1 na wycinku blatu; trzecie badanie.



Rysunek 27. Stężenie masowe nanocząstek w trakcie manipulacji #2 na wycinku blatu; trzecie badanie.

5.3. Stężenie masowe frakcji respirabilnej

Ocena grawimetryczna umożliwiła ocenę stężenia masowego frakcji respirabilnej pyłu mogącego zawierać NOAA dwóch punktach czasowych: w trakcie nakładania warstwy oraz

po 24h badań. Aspiratory zaciągające powietrze były sprawne przez cały czas poboru pyłów. Różnice przed i po pomiarach zawierają się w dopuszczalnym 5% błędzie.

Filtr #1 Badanie #1	Filtr #1 Badanie #2	Filtr #1 Badanie #3
brak wystarczającej masy pyłu	brak wystarczającej masy pyłu	145,56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Filtr #2 Badanie #1	Filtr #2 Badanie #2	Filtr #2 Badanie #3
brak wystarczającej masy pyłu	brak wystarczającej masy pyłu	5,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabela 5. Wyniki poboru frakcji respirabilnej pyłów.

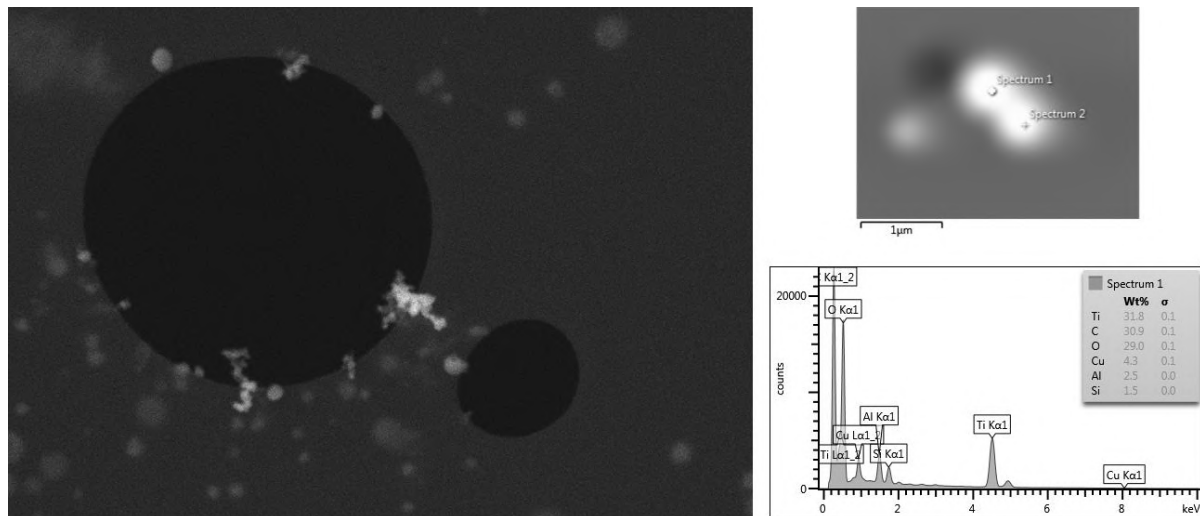
Podczas dwóch pierwszych dni pomiarowych aspiratory nie pobrały praktycznie żadnego pyłu na filtry. Podczas trzeciego dnia zebrano niewielką masę, co jednak mogło być związane ze sporym zapyleniem na zewnątrz pomieszczenia i dużym smogiem tego dnia.

5.4. Ocena mikroskopowa

Ocena mikroskopowa pozwoliła na ocenę chemiczną próbek pyłu zebranych w trakcie nakładania warstwy oraz po 24h od rozpoczęcia badań. Analiza ta umożliwia stwierdzenie czy ditlenek tytanu znajdował się w powietrzu w trakcie nakładania warstwy oraz w trakcie drugiej manipulacji na wycinku blatu. Analiza EDS umożliwiła analizę chemiczną pobranych próbek. Wyniki przedstawiono na Rys. 28-33. Wyniki analizy EDS przedstawiono w Tabelach: 6-11.

Badanie #1

Próbnik 1 (próbka pobrana podczas procesu nakładania warstwy)

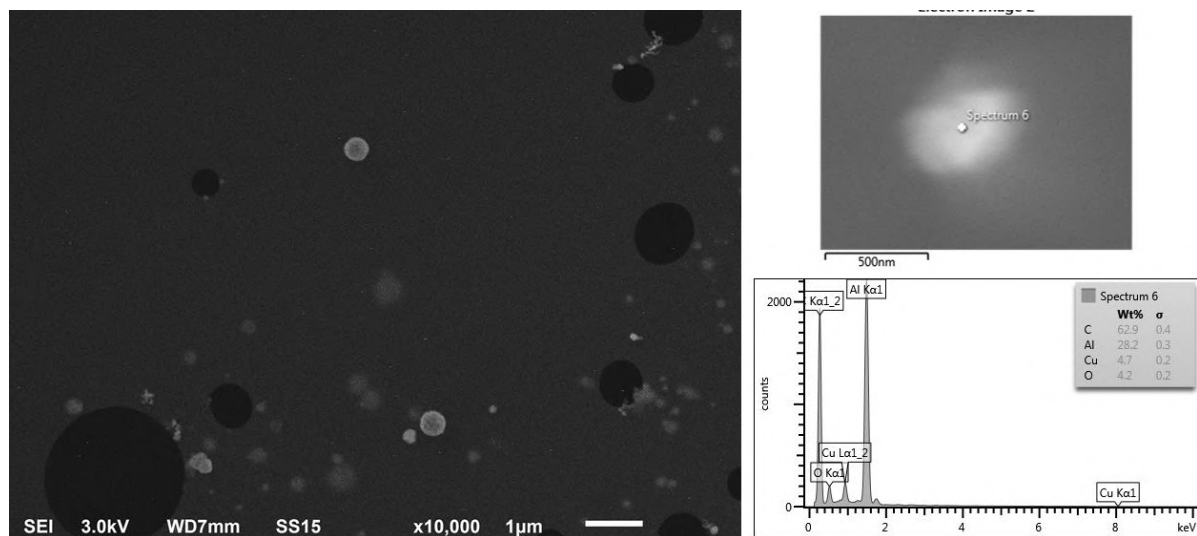


Rysunek 28. Obrazy z mikroskopu SEM i widmo EDS, próbnik 1, badanie #1

Pierwiastek	Typ linii	Stężenie pozorne	Stosunek k	Wt%	Wt% Sigma	% atomowy	Etykieta standardowa
C	Seria K	2,70	0,02703	30,88	0,12	48,85	C Vit
O	Seria K	3,94	0,01327	29,02	0,13	34,46	SiO2
Al	Seria K	0,40	0,00287	2,48	0,03	1,75	Al2O3
Si	Seria K	0,24	0,00194	1,54	0,03	1,04	SiO2
Ti	Seria K	3,86	0,03857	31,78	0,14	12,61	Ti
Cu	Seria L	0,33	0,00335	4,29	0,08	1,28	Cu
Suma:				100,00		100,00	

Tabela 6. Wynik analizy EDS, próbnik 1, badanie #1

Próbnik 2 (próbka pobrana podczas drugiej manipulacji na wycinku blatu)



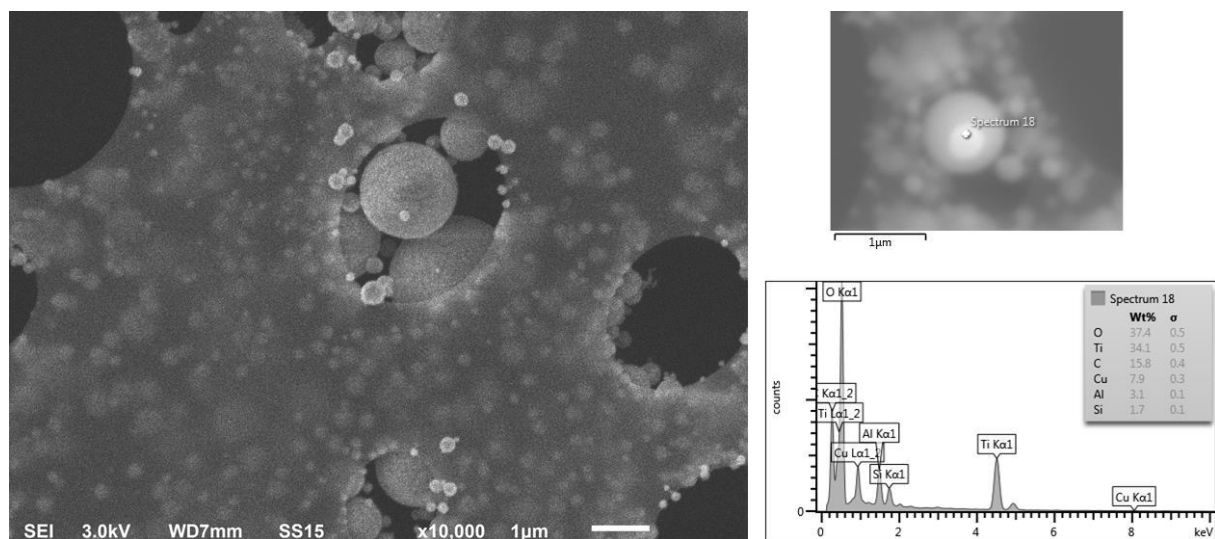
Rysunek 29. Obrazy z mikroskopu SEM i widmo EDS, próbnik 2, badanie #1

Pierwiastek	Typ linii	Stężenie pozorne	Stosunek k	Wt%	Wt% Sigma	% atomowy	Etykieta standardowa
C	Seria K	0,23	0,00234	62,93	0,42	79,13	C Vit
O	Seria K	0,04	0,00013	4,22	0,24	3,99	SiO2
Al	Seria K	0,30	0,00216	28,17	0,33	15,77	Al2O3
Cu	Seria L	0,03	0,00029	4,68	0,25	1,11	Cu
Total:				100,00		100,00	

Tabela 7. Wynik analizy EDS, próbnik 2, badanie #1

Badanie #2

Próbnik 1 (próbka pobrana podczas procesu nakładania warstwy)

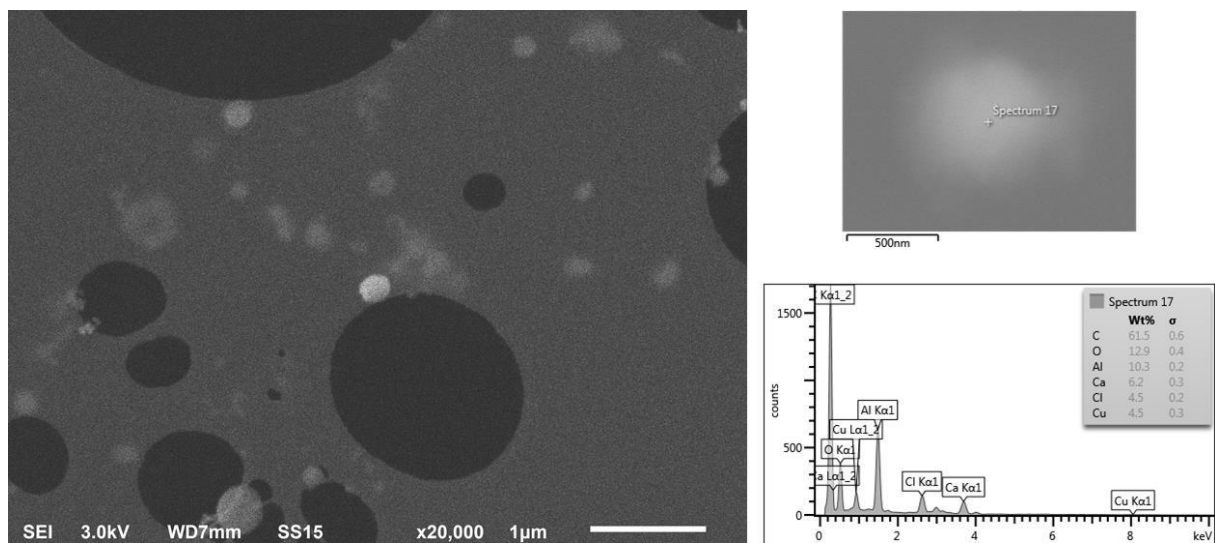


Rysunek 30. Obrazy z mikroskopu SEM i widmo EDS, próbnik 1 badanie #2

Pierwiastek	Typ linii	Stężenie pozorne	Stosunek	Wt%	Wt% Sigma	% atomowy	Etykieta standardowa
C	Seria K	0,10	0,00103	15,81	0,36	28,20	C Vit
O	Seria K	0,47	0,00157	37,41	0,46	50,11	SiO2
Al	Seria K	0,04	0,00029	3,13	0,11	2,49	Al2O3
Si	Seria K	0,02	0,00018	1,72	0,10	1,31	SiO2
Ti	Seria K	0,35	0,00349	34,08	0,49	15,25	Ti
Cu	Seria L	0,05	0,00050	7,85	0,32	2,65	Cu
Total:				100,00		100,00	

Tabela 8. Wynik analizy EDS, próbnik 1, badanie #2

Próbnik 2 (próbka pobrana podczas drugiej manipulacji na wycinku blatu)



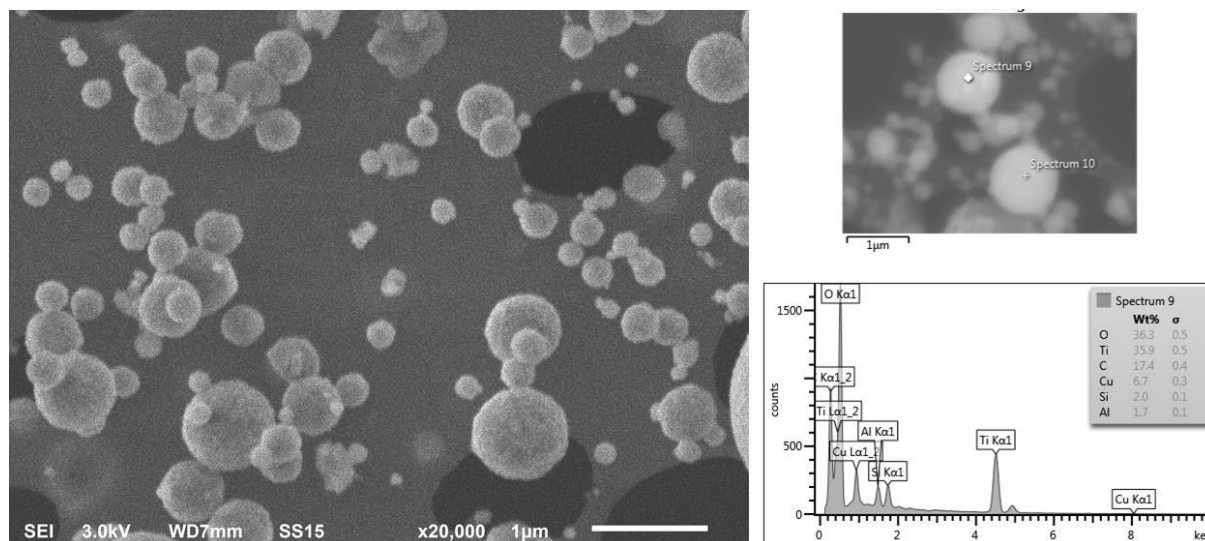
Rysunek 31. Obrazy z mikroskopu SEM i widmo EDS, próbnik 2 badanie #2

Pierwiastek	Typ linii	Stężenie pozorne	Stosunek k	Wt%	Wt% Sigma	% atomowy	Etykieta standardowa
C	Seria K	0,21	0,00209	61,55	0,56	76,88	C Vit
O	Seria K	0,09	0,00030	12,88	0,41	12,08	SiO2
Al	Seria K	0,08	0,00059	10,31	0,23	5,73	Al2O3
Cl	Seria K	0,03	0,00027	4,54	0,21	1,92	NaCl
Ca	Seria K	0,04	0,00038	6,25	0,30	2,34	Wollastonit
Cu	Seria L	0,02	0,00020	4,47	0,30	1,06	Cu
Total:				100,00		100,00	

Tabela 9. Wynik analizy EDS, próbnik 2, badanie #2

Badanie #3

Próbnik 1 (próbka pobrana podczas procesu nakładania warstwy)

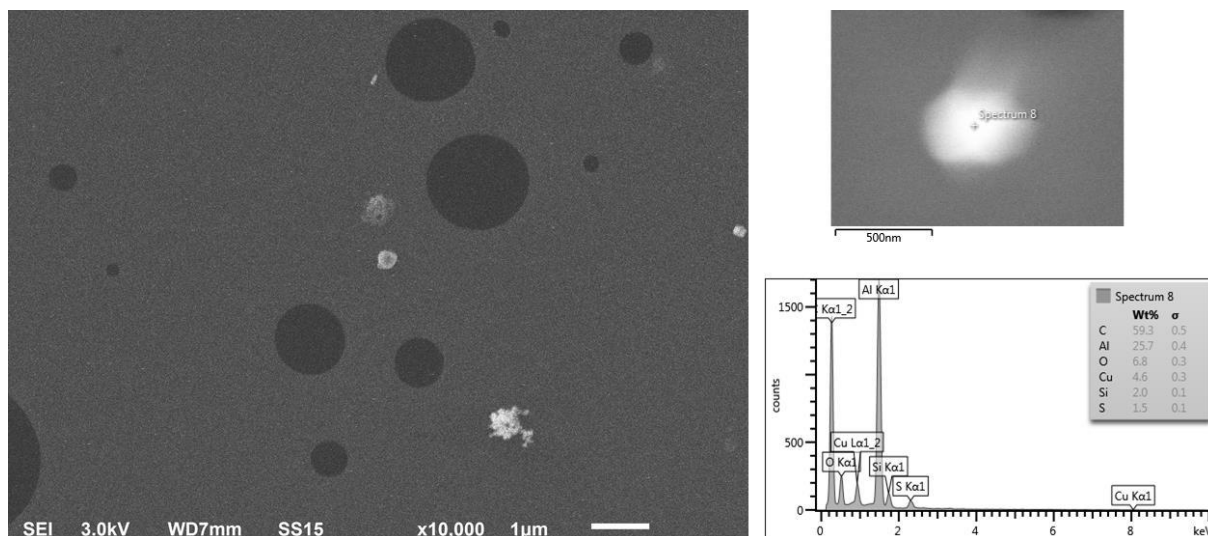


Rysunek 32. Obrazy z mikroskopu SEM i widmo EDS, próbnik 1, badanie #3

Pierwiastek	Typ linii	Stężenie pozorne	Stosunek	Wt%	Wt% Sigma	% atomowy	Etykieta standardowa
C	Seria K	0,10	0,00104	17,43	0,39	30,82	C Vit
O	Seria K	0,38	0,00129	36,29	0,50	48,17	SiO2
Al	Seria K	0,02	0,00014	1,70	0,10	1,34	Al2O3
Si	Seria K	0,02	0,00018	2,01	0,11	1,52	SiO2
Ti	Seria K	0,33	0,00325	35,89	0,53	15,91	Ti
Cu	Seria L	0,04	0,00037	6,68	0,34	2,23	Cu
Total:				100,00		100,00	

Tabela 10. Wynik analizy EDS, próbnik 1, badanie #3

Próbnik 2 (próbka pobrana podczas drugiej manipulacji na wycinku blatu)



Rysunek 33. Obrazy z mikroskopu SEM i widmo EDS, próbnik 2, badanie #3

Pierwiastek	Typ linii	Stężenie pozorne	Stosunek	Wt%	Wt% Sigma	% atomowy	Etykieta standardowa
C	Seria K	0,17	0,00171	59,34	0,50	75,90	C Vit
O	Seria K	0,05	0,00018	6,78	0,31	6,51	SiO2
Al	Seria K	0,23	0,00165	25,73	0,35	14,65	Al2O3
Si	Seria K	0,02	0,00012	1,98	0,12	1,08	SiO2
S	Seria K	0,01	0,00010	1,54	0,12	0,74	FeS2
Cu	Seria L	0,02	0,00024	4,63	0,27	1,12	Cu
Total:				100,00		100,00	

Tabela 11. Wynik analizy EDS, próbnik 2, badanie #3

5.5. Parametry powietrza

Termohigrobarometr LAB-EL zastosowano przed i po pomiarach - w celu sprawdzenia czy nie ma ewentualnych zmian mikroklimatu i eliminacji ich wpływu na wyniki pomiarów. Parametry mikroklimatu przedstawiono w Tabeli 12.

Badanie #1	w komorze / w pomieszczeniu przed pomiarem	w komorze / w pomieszczeniu po pomiarach
Wilgotność [%]	31,8 / 31,2	16,6 / 16,1
Temperatura [°C]	22,4 / 22,2	23,7 / 24,0
Ciśnienie [hPa]	988,0 / 988,5	1004,8 / 1004,8
Prędkość powietrza [m/s]	0,30 / 0,01	0,30 / 0,01
Badanie #2	w komorze / w pomieszczeniu przed pomiarem	w komorze / w pomieszczeniu po pomiarach
Wilgotność [%]	20,9 / 20,8	22,6 / 22,4
Temperatura [°C]	21,4 / 21,2	21,3 / 21,2
Ciśnienie [hPa]	985,1 / 985,0	986,9 / 986,9
Prędkość powietrza [m/s]	0,30 / 0,03	0,30 / 0,03
Badanie #3	w komorze / w pomieszczeniu przed pomiarem	w komorze / w pomieszczeniu po pomiarach
Wilgotność [%]	25,5 / 25,2	19,1 / 19,2
Temperatura [°C]	20,1 / 20,1	20,2 / 20,2
Ciśnienie [hPa]	1014,6 / 1014,5	1017,7 / 1017,8
Prędkość powietrza [m/s]	0,30 / 0,01	0,30 / 0,01

Tabela 12. Parametry mikroklimatu

Pomiary wykazały brak znacznych zmian w parametrach powietrza, tak w komorze badawczej jak i na zewnątrz, w pomieszczeniu laboratoryjnym. W dniu rozpoczęcia badań wilgotność była nieco wyższa niż w pozostałych, jednak taka różnica nie powinna mieć większego wpływu na wynik.

6. Podsumowanie i dyskusja wyników badań

Na podstawie wyników badań prowadzonych za pomocą mierników DiscMini można wnioskować, że wskazania na urządzeniach kształtowały się na podobnym poziomie przez całe badania, z wyraźnymi pikami w trakcie prowadzenia procesów nakładania warstw ochronnych z nano ditlenkiem tytanu. Różnice we wskazaniach mierników wynikają z ich umiejscowienia - mierniki pracujące w komorze rejestrowały mniejszą liczbę cząstek niż poza komorą (większy wymuszony ruch powietrza) oprócz okresu nakładania warstw, kiedy były najbliżej źródła emisji.

Poza okresem nakładania warstw stężenie nanocząstek zawsze było większe w trakcie godzin pracy, kiedy więcej osób mogło znajdować się w sąsiedztwie układu pomiarowego. Są to jednak niewielkie wzrosty pozostające na poziomie liczby nanocząstek określonych jako cząstki tła wynoszące kolejno dla dób pomiarowych około: 1900, 1800, 2400 nanocząstek na cm^3 . Wyniki dzienne wynosiły około: 500-1000 nanocząstek na cm^3 w godzinach rannych, 500-1000 nanocząstek na cm^3 w godzinach 200-5000 nanocząstek na cm^3 w godzinach południowych i 500-2000 nanocząstek na cm^3 w godzinach popołudniowych, spadek dla godzin wieczornych i nocnych do 200-750 nanocząstek na cm^3 . Poza okresem nakładania warstw liczba nanocząstek w stosunku do liczby nanocząstek przez całą dobę podczas trzech dób pomiarowych była bardzo podobna, poniżej progu jakiegokolwiek narażenia. Oprócz okresu nakładania warstw ochronnych liczba nanocząstek na cm^3 nie przekraczała 10 tysięcy, czyli była daleka od zalecanego progu 40 tysięcy nanocząstek. Narażenie na nanocząstki występowało jedynie w trakcie nakładania warstw ochronnych i bardzo szybko zanikało wraz z opadaniem cząstek.

Stosunek liczby cząstek zarejestrowanych w trakcie procesu nakładania warstwy ochronnej z nano ditlenkiem tytanu (uśrednione dla każdej minuty) w stosunku do cząstek tła sugeruje, że narażenie jest znaczne i pracownik nakładający warstwy powinien stosować odpowiednie ochrony indywidualne (przynajmniej półmaska filtracyjna z dokładnym filtrem, odzież ochronna, rękawice, okulary), a podczas nakładania warstwy nie powinny w pomieszczeniu znajdować się inne osoby. Jest to jednak narażenie krótkie, a opadanie cząstek tak w komorze jak i poza nią (proces nakładania odbywał się przy otwartej komorze) jest bardzo szybki. Około minutę po nałożeniu warstwy liczba cząstek znacznie malała a opadanie do poziomu tła trwał niecałe 15 minut w każdym z badanych przypadków. Stosowanie wentylacji lub niewielkiego ruchu powietrza może też znacznie przyspieszyć proces opadania i zwiększyć bezpieczeństwo nakładania warstwy.

Przeprowadzone wyniki pomiarów prowadzonych w trakcie manipulacji na wycinku blatu pokazały, że nie ma żadnego istotnego wzrostu stężenia nanocząstek ponad liczbę cząstek tła. Dotyczy to trzech dni pomiarowych oraz manipulacji po 1,5h od czasu przeprowadzenia procesu nakładania warstwy jak i po 24h od rozpoczęcia danego badania.

Wyniki pomiarów wykonanych za pomocą miernika MiniWras rejestrujące stężenia masowe cząstek we frakcjach PM10, PM2,5 oraz PM1 potwierdzają wyniki uzyskane z mierników nanocząstek DiscMini. Wzrost stężenia cząstek mikrometrycznych następuje tylko w trakcie procesu nakładania warstw i jest związany z rozpyleniem wodnego aerozolu o niejednorodnych kroplach. Niewielki wzrost stężenia masowego podczas manipulacji #2 na blacie na zakończenie trzeciej doby pomiarowej może być związane z mechanicznym oderwaniem drobnych kawałków blatu, na którym wykonywane były czynności (w tym drapanie i tarcie warstwy). Warto też zauważyć, że rejestrowane obiekty, tak nano jak i większe o mikro rozmiarach były cząstkami roztworu wodnego, zawierającego około 1% nano ditlenku tytanu, stąd też wskazania mierników można traktować jako mocno zawyżone.

Pomiar grawimetryczny nie wykazał większego zapylenia podczas prowadzonych badań. Cztery mierniki (pomiar #1 i pomiar #2, próbniki pracujące przy procesie nakładania warstw i przy manipulacji na blacie po 24h od procesu) nie zebrały żadnego pyłu. Jedynie podczas trzeciej doby pomiarowej otrzymano masę powyżej granicy oznaczalności pyłów z frakcji respirabilnej. Podczas nakładania ochronnej warstwy zabrano na filtr około $146 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,146 \text{ mg}/\text{m}^3$) zaś próbnik pracujący podczas manipulacji #2 na wycinku blatu zebrał na filtr około $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$). Te wartości zawierają się w proponowanych wartościach przedstawionych w zaleceniach Światowej Organizacji Zdrowia (WHO). 10 Publikacji wspomnianych w zaleceniach WHO podawało najwyższy bezpieczny zakres od $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (NDS) podają tylko stężenie masowe dla frakcji wdychalnej pyłów ditlenku tytanu zawierającego poniżej 2% krystalicznej krzemionki (bez rozróżnienia na wielkość cząstek), które wynosi $10 \text{ mg}/\text{m}^3$. Zazwyczaj NDS dla frakcji respirabilnej jest 2 do 5 krotnie niższy, czyli w przypadku ditlenku tytanu można bezpiecznie założyć $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ i ta wartość nie została przekroczona.

Brak pyłu na filtrach oznacza bardzo małą zawartość materii stałej w powietrzu. Brak istotnych zmian w przepływie powietrza przez aspiratory przed i po badaniach eliminuje ewentualne problem z filtrami (uszkodzenia mechaniczne) lub nieszczelnym próbnikiem. Zebrana masa na dwóch filtrach mogła zawierać także drobiny pyłu pochodzącego z zewnątrz, co może być związane ze sporym zapyleniem i dużym smogiem tego dnia. Warto wspomnieć, że frakcja respirabilna oprócz pyłu rozmiarów nano zawiera także cząstki mikrometryczne.

Ocena mikroskopowa wykonana podczas trzech dób pomiarowych potwierdziła obecność tytanu w materiale zebrany podczas prowadzenia każdego z trzech procesów nakładania warstw z ditlenkiem tytanu. Analiza EDS nie wykazała za to zawartości tytanu w materiale pobranym z powietrza po 24h od rozpoczęcia pomiarów i w trakcie wykonywania manipulacji na wycinku blatu, co pozwala wnioskować, że nano ditlenek tytanu nie odrywa się od nałożonej warstwy. Jednocześnie, o trwałości warstwy na powierzchni może świadczyć ślad, który pozostał w komorze w miejscu, gdzie znajdował się wycinek blatu (Rys 40).



Rysunek 40 – ślad pozostawiony w komorze badawczej po usunięciu wycinku blatu, na który nakładana była ochronna warstwa

Zawartość miedzi w widmie EDS wynika ze stosowania temowskich siateczek miedzianych do pobierania próbek. Zawartość tlenu i węgla jest normalna w każdej analizie EDS i nie bierze się ich pod uwagę w chemicznej ocenie jakościowej. Śladowa zawartość innych pierwiastków, w tym glinu i krzemu może wynikać z przechowywania roztworu w naczyniach szklanych (skład szkła to najczęściej krzemu, glin, litowce i berylowce itp.). Mikrografy SEM pokazują aglomeraty cząstek, najczęściej o kolistych kształtach. Wielkość aglomeratów dochodzi do $1\mu\text{m}$. W czasie nakładania warstwy ochronnej TiO_2 ich liczba jest znaczna.

7. Bibliografia

1. Zadanie 2.Z.04: Opracowanie zaleceń zawierających metodykę i przykładowe oceny ryzyka zawodowego podczas produkowania i stosowania nanomateriałów – zadanie prowadzone w ramach III etap programu wieloletniego pn.: Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy wykonywanego przez CIOP-PIB, Elżbieta Jankowska; opracowanie dostępne w bibliotece CIOP-PIB.
2. Zalecenia CIOP-PIB: Nanometryczne struktury metali i tlenków metali w środowisku pracy Potencjalne zagrożenia. Zasady bezpiecznej pracy; Lidia Zapór, Warszawa 2013, dostępne pod adresem:
https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/file/76572/chempyl_Nanometryczne_struktury.pdf
3. WHO Guidelines on Protecting Workers from Potential Risks of Manufactured Nanomaterials; praca zbiorowa, rozdział 6.2, str 51. Dokument dostępny pod adresem:
<http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/259671/1/9789241550048-eng.pdf>
4. Workplace air measurements and likelihood of exposure to manufactured nano-objects, agglomerates, and aggregates; Derk H. Brouwer, Birgit van Duuren-Stuurma, Markus Berges, Delphine Bard, Elżbieta Jankowska, Carsten Moehlmann, Johannes Pelzer, Dave Mark, Journal of Nanoparticle Research 15(11), 2013, DOI10.1007/s11051-013-2090-7
5. Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanoobiekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA); Elżbieta Jankowska, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2015, nr 2(84), s. 17-36.
6. ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Use of the control banding approach. (Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów - Część 2: Metoda control banding do kontroli ryzyka zawodowego).
7. Toxicity of Nano-Titanium Dioxide (TiO₂-NP) Through Various Routes of Exposure: a Review. Shakeel M., Jabeen F., Shabbir S., Asghar MS., Khan MS., Chaudhry AS., Biol Trace Elem Res. 2016; 172(1):1-36. doi: 10.1007/s12011-015-0550-x.

8. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data, Hongbo Shi, Ruth Magaye, Vincent Castranova, Jinshun Zhao; Part Fibre Toxicol. 2013; 10: 15. doi: 10.1186/1743-8977-10-15

9. PN-91/Z-04030/06 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową.

Oświadczenie

Wyniki pomiarów odnoszą się wyłącznie do badanego preparatu i ustawień parametrów pracy w dniu, w którym prowadzone były badania.

Bez pisemnej zgody Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego sprawozdanie nie może być powielane fragmentarycznie, lecz tylko w całości.

Interpretacja wyników zamieszczona w sprawozdaniu z badań nie jest objęta akredytacją.

KONIEC SPRAWOZDANIA