

METODA OZNACZANIA TETRACHLOROMETANU, TRICHLOROETENU, 1,1,2-TRICHLOROETANU I TETRACHLOROETENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

METHOD FOR THE DETERMINATION OF TETRACHLOROMETHANE, TRICHLOROETHANE, 1,1,2-TRICHLOROETHANE, AND TETRACHLOROETHENE IN THE AIR AT WORKPLACES

Joanna Kowalska, Małgorzata Szewczyńska

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

STRESZCZENIE

Wstęp: Substancje chemiczne z grupy chlorowcopochodnych węglowodorów alifatycznych znajdują zastosowanie w przemyśle, m.in. jako półprodukty w syntezach, środki pomocnicze i rozpuszczalniki w procesach odtłuszczenia, oraz w badaniach laboratoryjnych. Ze względu na szkodliwe działanie na zdrowie człowieka i środowisko ich stosowanie jest często objęte zakazami i ograniczone do niektórych zastosowań przemysłowych. **Materiał i metody:** Jako próbnik do pobierania próbek powietrza użyto rurki pochłaniającej zawierającej 2 warstwy (100/50 mg) węgla aktywnego na bazie łupin orzecha kokosowego. Do oznaczenia wybrano technikę chromatografii gazowej ze spektrometrią mas z zastosowaniem kolumny HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), programowanego przyrostu temperatury pieca 40–250°C i trybu monitorowania wybranych jonów. **Wyniki:** Ustalone warunki chromatograficzne umożliwiają jednoczesne oznaczenie tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetanu i tetrachloroetenu w zakresie stężeń 2–100 μg/ml. Uzyskane średnie współczynniki desorpcji wyniosły 0,97 dla tetrachlorometanu oraz po 0,96 dla trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetanu i tetrachloroetenu. **Wnioski:** Wyliczenie stężeń substancji w analizowanym powietrzu wymaga wyznaczenia ilości substancji zatrzymanych przez rurkę pochłaniającą, współczynnika desorpcji i objętości próbki powietrza. Odpowiednie rozcieńczenie ekstraktu pozwala oznaczyć tetrachlorometan, trichloroeten, 1,1,2-trichloroetan i tetrachloroeten w zakresie odpowiadającym 0,1–2-krotności najwyższych dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowisku pracy. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska. Med. Pr. 2023;74(1):53–62

Słowa kluczowe: narażenie zawodowe, inżynieria środowiska, powietrze na stanowisku pracy, nauki o zdrowiu, metoda oznaczania, chlorowcopochodne węglowodory alifatyczne

ABSTRACT

Background: Chemical substances from the halogenated aliphatic hydrocarbons group are used in industry, e.g., as intermediates in syntheses, auxiliaries, solvents in degreasing processes, and laboratory tests. Due to their harmful effects on human health and the environment, their use is often banned or limited to certain industrial uses only. **Material and Methods:** A sorbent tube containing 2 layers (100/50 mg) of coconut shell charcoal was used as a sampler for air sampling. Gas chromatography-mass spectrometry technique and the use of HP-5MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), an oven temperature ramp program from 40°C to 250°C and selected ion monitoring mode were chosen for the determination. **Results:** The established chromatographic conditions enable the simultaneous determination of tetrachloromethane, trichloroethane, 1,1,2-trichloroethane and tetrachloroethene in the concentration range 2–100 μg/ml. The average desorption coefficients obtained were: 0.97 for tetrachloromethane, 0.96 for trichloroethene, 0.96 for 1,1,2-trichloroethane and 0.96 for tetrachloroethene. **Conclusions:** The calculation of the substance concentration in the analyzed air requires the determination of the amount of substances trapped by the sorbent tube, the desorption coefficient and the air sample volume. Adequate dilution of the extract makes it possible to determine tetrachloromethane, trichloroethene, 1,1,2-trichloroethane and tetrachloroethene in ranges corresponding to 0.1–2 times the maximum admissible concentrations in the workplace air. This article discusses the issues occupational safety and health, which are the subject matter of health sciences and environmental engineering research. Med Pr. 2023;74(1):53–62

Key words: occupational exposure, environmental engineering, workplace air, health sciences, determination method, halogenated aliphatic hydrocarbons

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Joanna Kowalska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: jokow@ciop.pl
Nadesłano: 3 listopada 2022, zatwierdzono: 3 lutego 2023

WSTĘP

Chlorowane węglowodory alifatyczne są gazami lub lotnymi cieczami o charakterystycznym słodkawym zapachu. Z uwagi na właściwości lipofilne znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki wielu produktów wykorzystywane w procesie odfuszczenia w różnych działach przetwórstwa przemysłowego, np. w produkcji wyrobów z metali, maszyn i urządzeń, sprzętu transportowego lub wyrobów elektronicznych [1]. Toksyczność tych związków rośnie z długością łańcucha węglowodorowego oraz ze wzrostem liczby atomów chloru i liczby wiązań pomiędzy atomami węgla. Obecnie ze względu na szkodliwe działanie dla zdrowia ludzi ogranicza się wykorzystanie większości z nich do procesów zamkniętych, głównie podczas produkcji innych substancji, gdzie występują jako półprodukt powstający na etapie pośrednim lub są stosowane jako środek pomocniczy. W powiązaniu z lotnością tych substancji i ich szkodliwym działaniem dla zdrowia istotna jest więc kontrola stężeń chlorowanych węglowodorów w powietrzu.

Ze względu na szkodliwe oddziaływanie i na to, że chlorowane węglowodory alifatyczne były powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu, ustalono wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu zarówno na stanowiskach pracy, jak i zewnętrznym [2]. Na świecie do oznaczania lotnych związków organicznych (w tym ich pochodnych halogenowych) w powietrzu m.in. na stanowiskach pracy wykorzystuje się zazwyczaj metody zalecane przez różne instytucje i organizacje międzynarodowe, np. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) zaleca metodę NIOSH 1003 [3], Occupational Safety & Health Administration (OSHA) – metodę OSHA 5000 [4], a Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (International Organization for Standardization – ISO), Europejski Komitet Normalizacyjny (European Committee for Standardization – CEN) i Europejski Komitet Normalizacyjny Elektrotechniki (European Committee for Electrotechnical Standardization – CENELEC) (i ich krajowe odpowiedniki) zalecają np. normę PN-EN ISO 16017-1:2006 [5].

Podczas oznaczania chlorowanych węglowodorów alifatycznych konieczne jest stosowanie odpowiednich metod pobierania próbek z wzbogacaniem analitu przed analizą.

W praktyce analitycznej najczęściej stosuje się techniki pobierania próbek powietrza:

- dynamiczne (aspiracyjne) – polegające na przepuszczeniu za pomocą pompki znanej objętości powietrza przez rurkę sorpcyjną,

- pasywne – wykorzystujące samorzutny ruch cząstek analitów (zjawisko dyfuzji) lub zjawisko permeacji przez półprzepuszczalną membranę do powierzchni sorbentu umieszczonego w próbniku.

Uwolnienie analitów z sorbentu jest możliwe metodą desorpcji termicznej bez użycia rozpuszczalnika [5] lub w wyniku ekstrakcji rozpuszczalnikiem, najczęściej disiarczkiem węgla [6,7].

Do oznaczania jakościowego i ilościowego lotnych związków organicznych w tak pobranych próbkach powietrza powszechnie stosuje się chromatografię gazową z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (*gas chromatography with flame ionization detector* – GC-FID) i chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (*gas chromatography with mass spectrometry* – GC-MS).

Przeanalizowanie dostępnych w naszym kraju metod oznaczania chlorowanych węglowodorów alifatycznych pozwoliło wybrać substancje, dla których nie opracowano metod oznaczania dostosowanych do obowiązujących wartości dopuszczalnego stężenia w powietrzu na stanowisku pracy. Istniejąca w postaci polskiej normy PN-Z-04325:2006 [8] metoda zalecana do oznaczania jednoczesnego chlorowanych węglowodorów alifatycznych, tj. chloroetanu, chloroetenu, chloroformu, chlorometanu, 1,1-dichloroetanu, dichloroetenu, dichlorometanu, tetrachloroetenu, 1,1,1-trichloroetanu, 1,1,2-trichloroetanu, trichloroetenu, 1,2-dichloroetanu, tetrachloreku węgla (tetrachlorometanu) i 1,1,2,2-tetrachloroetanu, wymaga wykorzystania próbników pasywnych. Do oznaczania wyekstrahowanych wymienionych substancji z sorbentu zaleca się wykorzystanie techniki GC-FID. Trudności z jej stosowaniem wynikają z braku dostępności na rynku wskazanych w normie próbników pasywnych i możliwości wyznaczenia parametrów walidacyjnych tej metody. Dla niektórych substancji powstały już nowe metody oznaczania zastępujące pobieranie dyfuzyjne (pasywne) pobieraniem aspiracyjnym (aktywnym) próbek powietrza.

Spośród chlorowanych węglowodorów alifatycznych wybrano tetrachlorometan, trichloroeten, 1,1,2-trichloroetan i tetrachloroeten do opracowania metody ich jednoczesnego ilościowego oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem aspiracyjnego pobierania próbek powietrza.

W opracowanej metodzie wykorzystano ekstrakcję disiarczkiem węgla substancji zatrzymanych na sorbencie rurki pochłaniającej w celu przygotowania próbki do analizy i technikę GC-MS na etapie oznaczeń końcowych.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy

będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

MATERIAŁ I METODY

Odczynniki i materiały

Stosowano następujące odczynniki i materiały:

- roztwór wzorcowy mieszaniny halogenowych lotnych związków organicznych EPA 624 Purgeable Calibration Mix 9 2000 µg/ml w metanolu (LGC dr Ehrenstorfer, USA);
- tetrachlorometan, trichloroeten, 1,1,2-trichloroetan i tetrachloroeten oraz disiarczek węgla (Sigma-Aldrich, Niemcy);
- roztwór wzorcowy pośredni mieszaniny halogenowych lotnych związków organicznych w disiarczku węgla (o stężeniu 200 µg/ml), roztwory wzorcowe robocze mieszaniny halogenowych lotnych związków organicznych w disiarczku węgla, sporządzone poprzez dodanie do kolb o objętości 1 ml, odpowiednio, 10 µl, 50 µl, 100 µl, 200 µl, 300 µl i 500 µl roztworu wzorcowego pośredniego.

Aparatura i wyposażenie pomocnicze

Stosowano następującą aparaturę i wyposażenie:

- chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model HP 7890A ze spektrometrem mas – model Agilent Technologies 5975C (Agilent, USA);
- kolumnę kapilarną HP-5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm (Agilent J&W Scientific, USA);
- rotametr o zakresie wskazań strumienia powietrza 20–200 ml/min (ZMP Rotametr, Polska);
- aspiratory (pompki osobiste) Gilian LFS-113 (Sensidyne, USA);
- rurki pochłaniające z węglem aktywnym na bazie łupin orzecha kokosowego (100/50 mg) (SKC, USA);
- butle stalowe z helem (Multax, Polska);
- wytrząsarkę mechaniczną (JWElectronic, Polska);
- inny pomocniczy sprzęt laboratoryjny (w tym kolby miarowe, naczynka do desorpcji o pojemności 3 ml i strzykawki szklane).

Pobieranie próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano rurki pochłaniające zawierające 2 warstwy węgla aktywnego na bazie łupin orzecha kokosowego (CSC) – 1 o masie 100 mg i 2 (kontrolną) o masie 50 mg. W celu pobrania próbki powietrza do oznaczeń ilościowych znaną objętość badanego powietrza przepuszczano przez próbnik.

Z sorbentu wymywano zaadsorbowane substancje disiarczkiem węgla. W otrzymanych roztworach oznaczano lotne chlorowane związki organiczne metodą GC-MS.

Warunki oznaczania chromatograficznego

Podczas opracowania metody oznaczania chloropochodnych lotnych związków organicznych w powietrzu na stanowiskach pracy tak dobrano parametry pracy chromatografu, aby uzyskać rozdzielenie tych związków względem siebie i od substancji współwystępujących. W badaniach przyjęto podstawowe parametry opisane w piśmiennictwie [9,10] i parametry zoptymalizowane dla próbki sporządzonej do analizy. Wykorzystano technikę GC-MS z zastosowaniem kolumny kapilarnej HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) i następującego programu temperaturowego pieca: temperatura początkowa 40°C (5 min), przyrost temperatury 40°C/min do temperatury końcowej 250°C (2 min). Temperatura dozownika wynosiła 280°C, dzielnik próbki 10:1 z przepływem gazu nośnego (helu) 1 ml/min. Zbierano dane pełnych widm masowych w zakresie 35–260 amu, a także monitorowano wybrane jony (SIM): 82, 117, 119, 121 m/z dla tetrachlorometanu, 95, 97, 130, 132 m/z dla trichloroetenu, 61, 83, 97, 99 m/z dla 1,1,2-trichloroetanu i 129, 131, 164, 166 m/z dla tetrachloroetenu.

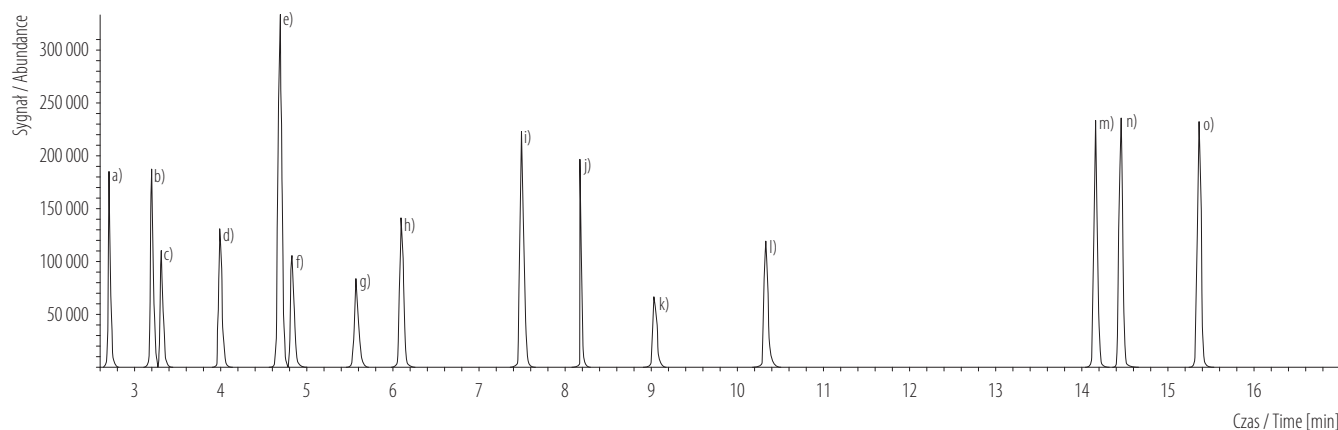
Chromatogram wzorcowego roztworu EPA 624 Purgeable Calibration Mix poddanego analizie chromatograficznej w ustalonych warunkach przedstawiono na rycinie 1. Zastosowane parametry rozdzielania chromatograficznego pozwalają na oznaczanie tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetanu i tetrachloroetenu.

Oprogramowanie

Do zbierania i przetwarzania danych uzyskanych z pomiarów chromatograficznych korzystano z oprogramowania Chemstation (Agilent Technologies, USA) i Microsoft Excel (Microsoft Corporation, USA).

Walidacja metody

W trakcie walidacji metody wg PN-EN 482 [11] wyznaczono: zakres pomiarowy metody, powtarzalność, współczynniki korelacji krzywych kalibracyjnych, granice wykrywalności, granice oznaczalności instrumentu pomiarowego, względne niepewności złożone i względne niepewności rozszerzone. Otrzymane parametry porównano z wymaganiami zawartymi w normach PN-EN 482:2021 [11] i PN-EN ISO 22065:2021 [12].



Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas, kolumna HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) / Gas chromatography with mass spectrometry, HP-5MS column (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), GC-MS (SIM).

Rycina 1. Chromatogram roztworu wzorcowego EPA 624 Purgeable Calibration Mix 9 w disiarczku węgla (100 μg/ml): a) tetrachlorometan (2,69 min), b) trichloroeten (3,19 min) c) bromodichlorometan (3,31 min), d) 1,3-dichloropropen (3,99 min), e) toluen (4,68 min), f) 1,1,2-trichloroetan (4,83 min), g) dibromochlorometan (5,57 min), h) tetrachloroeten (6,09 min), i) chlorobenzen (7,49 min), j) etylobenzen (8,14 min), k) tribromometan (9,04 min), l) 1,1,2,2-tetrachloroetan (10,33 min), m) 1,3-dichlorobenzen (14,16 min), n) 1,4-dichlorobenzen (14,45 min), o) 1,2-dichlorobenzen (15,36 min)

Figure 1. Chromatogram of EPA 624 Purgeable Calibration Mix 9 reference solution in carbon disulfide (100 μg/ml):

a) tetrachloromethane (2.69 min), b) trichloroethene (3.19 min) c) bromodichloromethane (3.31 min), d) 1,3-dichloropropene (3.99 min), e) toluene (4.68 min), f) 1,1,2-trichloroethane (4.83 min), g) dibromochloromethane (5.57 min), h) tetrachloroethene (6.09 min), i) chlorobenzene (7.49 min), j) ethylbenzene (8.14 min), k) tribromomethane (9.04 min), l) 1,1,2,2-tetrachloroethane (10.33 min), m) 1,3-dichlorobenzene (14.16 min), n) 1,4-dichlorobenzene (14.45 min), o) 1,2-dichlorobenzene (15.36 min)

WYNIKI

Krzywe kalibracyjne i powtarzalność oznaczeń

Podczas opracowywania metody jej zakres pomiarowy ustalono przy następujących założeniach:

- objętość próbki powietrza pobranej do oceny zgodności z wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS): 6 l,
- objętość próbki powietrza pobranej do porównania z wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch): 0,75 l,
- zakres stężeń oznaczanych substancji: 0,1–2-krotności NDS i 0,5–2-krotności NDSch.

Roztwory kalibracyjne przygotowano jako mieszaninę halogenowych lotnych związków organicznych w zakresie 2–100 μg/ml. Sporządzono 3 serie roztworów

o stężeniach: 2,0 μg/ml, 10 μg/ml, 20 μg/ml, 40 μg/ml, 60 μg/ml i 100 μg/ml. W tym celu do kolb miarowych o pojemności 1 ml dodano odpowiednie objętości wzorcowego roztworu pośredniego (o stężeniu 200 μg/ml) i uzupełniono disiarczkiem węgla do kreski.

Uzyskane wartości współczynników korelacji krzywych R były równe 0,9997 (dla tetrachlorometanu), 0,9996 (dla trichloroetenu), 0,9995 (dla 1,1,2-trichloroetenu) i 0,9997 (dla tetrachloroetenu), a więc spełniły założone kryterium dla współczynnika korelacji $R > 0,995$ i wykazały poprawne dopasowanie punktów kalibracyjnych do funkcji liniowej (tabela 1).

Dla wyznaczonych krzywych kalibracyjnych w funkcji liniowej ($y = bx + a$) przeprowadzono analizę istotności wyrazów wolnych a i współczynników kalibracji b z zastosowaniem testu t-Studenta (dla przyjętego

Tabela 1. Parametry kalibracji oznaczania tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetenu i tetrachloroetenu

Table 1. Calibration parameters for determination of tetrachloromethane, trichloroethene, 1,1,2-trichloroethane and tetrachloroethene

Parametr Parameter	Tetrachlorometan ⁻	Trichloroeten	1,1,2-Trichloroetan	Tetrachloroeten
Krzywa kalibracji / Calibration curve ($y = (b \pm SD)x$)*	$y = (40\ 853 \pm 2243)x$	$y = (50\ 716 \pm 3746)x$	$y = (38\ 401 \pm 2808)x$	$y = (47\ 095 \pm 26\ 312)x$
Współczynnik korelacji r / Correlation coefficient r	0,9997	0,9996	0,9995	0,9997
Współczynnik kalibracji b / Calibration factor b (M ± SD)	40 577 ± 899	50 357 ± 1476	38 513 ± 1120	47 576 ± 1090
Wyraz wolny a / Intercept a (M ± SD)	18 642 ± 45 997	24 262 ± 75 490	-7622 ± 57 305	-32 527 ± 55 784

* GC-MS, kolumna / column HP-5MS.

Tabela 2. Parametry charakteryzujące powtarzalność oznaczeń chromatograficznych (serie pomiarowe I–III)
Table 2. Parameters characterizing the repeatability of chromatographic determination (measurement series I–III)

Seria Serie	Stężenie roztworu Concentration of the solution [µg/ml]	Powierzchnia pików* Peak area* (M±SD)	Współczynnik zmienności Coefficient of variation [%]
Tetrachlorometan / Tetrachloromethane			
I	2,0	104 429±8 265	7,91
II	20,0	840 636±58 504	6,96
III	60,0	2 385 081±199 394	8,36
Trichloroeten / Trichloroethene			
I	2,0	119 525±10 697	8,95
II	20,0	1 100 076±108 004	8,92
III	60,0	2 917 326±245 482	8,41
1,1,2-Trichloroetan / 1,1,2-Trichloroethane			
I	2,0	103 705±8 917	8,60
II	20,0	765 854±56 147	7,33
III	60,0	2 291 121±225 924	9,86
Tetrachloroeten / Tetrachloroethene			
I	2,0	113 695±11 286	9,93
II	20,0	892 009±69 496	7,79
III	60,0	2 421 936±183 799	7,59

I–III – seria pomiarów / measurement serie (N = 8).

* GC-MS, kolumna / column HP-5MS.

poziomu istotności 0,05 i liczby stopni swobody n-2). W wyniku analizy wyrazy wolne dla testowanych krzywych kalibracyjnych pominięto, ponieważ nie różniły się od wartości 0 w sposób statystycznie istotny.

Oceniono powtarzalność oznaczeń, analizując po 8 roztworów roboczych mieszaniny substancji o 3 stężeniach z zakresu krzywych kalibracyjnych, tj. 2,0 µg/ml, 20,0 µg/ml i 60,0 µg/ml.

Z każdego roztworu wykonano po 2 pomiary w warunkach identycznych jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Z uzyskanych na chromatogramach powierzchni pików obliczono odchylenia standardowe i współczynniki zmienności. Wartości charakteryzujące powtarzalność oznaczeń kalibracyjnych zestawiono w tabeli 2. Średnie współczynniki zmienności dla badanych zakresów wynosiły: 7,8% (dla tetrachlorometanu), 9,1% (dla trichloroetenu), 8,7% (dla 1,1,2-trichloroetanu) i 8,5% (dla tetrachloroetenu).

Badanie wydajności desorpcji

W celu wyznaczenia współczynnika desorpcji węgla aktywnego na bazie łupin orzecha kokosowego dla tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetanu i tetrachloroetenu (na 3 poziomach stężeń)

przeprowadzono następujące badania. Na węgiel aktywny na bazie łupin orzecha kokosowego (o masie 100 mg – odpowiadającej pierwszej warstwie rurki pochłaniającej) umieszczony w naczynkach do desorpcji naniesiono po 1 µl, 10 µl i 30 µl roztworu wzorcowego EPA624 w metanolu. Dla każdego poziomu stężeń przygotowano po 6 próbek. Szczelnie zamknięte naczynka pozostawiono w zamrażarce. Następnego dnia do każdej próbki dodano po 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknięto i wstrząsano przez 30 min. Uzyskane roztwory z nad sorbentów oznaczano chromatograficznie.

Dla każdego poziomu sporządzono także po 3 roztwory porównawcze, dodając po 1 µl, 10 µl i 30 µl roztworu wzorcowego do kolb miarowych o objętości 1 ml i uzupełnionych do kreski disiarczkiem węgla.

Roztwory te także poddano analizie chromatograficznej. Korzystając z powierzchni pików na chromatogramach badanych roztworów, obliczono współczynniki desorpcji, które podano w tabeli 3. Uzyskany średni współczynnik desorpcji wyniósł 0,97 dla tetrachlorometanu oraz po 0,96 dla trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetanu i tetrachloroetenu, co spełnia wymagania normy PN-EN ISO 22065:2021 [12].

Tabela 3. Badanie współczynników desorpcji dla trzech stężeń z zakresu pomiarowego
Table 3. Determination of the desorption coefficients for three concentrations within the measuring range

Masa Mass	Powierzchnia pików* Area of peaks*		Współczynnik desorpcji Desorption coefficient (M±SD)	Współczynnik zmienności Coefficient of variation [%]
	w roztworach po desorpcji in solution after desorption	w roztworach porównawczych in reference solutions		
Tetrachlorometan / / Tetrachloromethane				
2,0 µg	103 580	106 340	0,97±0,06	5,9
20,0 µg	753 854	777 040	0,97±0,05	5,1
60,0 µg	2 059 720	2 105 258	0,98±0,02	1,9
Trichloroeten / Trichloroethene				
2,0 µg	115 812	121 881	0,95±0,04	4,5
20,0 µg	1 013 569	1 059 229	0,96±0,02	2,2
60,0 µg	2 831 677	2 952 416	0,96±0,05	5,1
1,1,2-Trichloroetan / / 1,1,2-Trichloroethane				
2,0 µg	101 366	105 305	0,96±0,02	2,2
20,0 µg	750 239	789 709	0,95±0,03	3,6
60,0 µg	2 051 204	2 129 006	0,96±0,01	0,9
Tetrachloroeten / Tetrachloroethene				
2,0 µg	109 389	114 446	0,96±0,04	3,7
20,0 µg	806 534	836 940	0,96±0,03	3,1
60,0 µg	2 437 825	2 512 442	0,97±0,02	2,0

* GC-MS, kolumna / column HP-5MS.

Wyznaczono powtarzalność metody obejmującą desorpcję oznaczanych substancji z próbnika i precyzję wyników uzyskanych po desorpcji roztworów wzorcowych naniesionych na próbnik wyrażoną współczynnikiem zmienności (tabela 3).

Wyliczone średnie współczynniki zmienności wyznaczonych współczynników desorpcji dla zakresu pomiarowego wynoszące: 4,6% dla tetrachlorometanu, 4,1% dla trichloroetenu, 2,5% dla 1,1,2-trichloroetanu i 3,0% dla tetrachloroetenu uwzględniono w budżecie niepewności związanej z desorpcją substancji z węgla aktywnego.

Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności

Spośród sposobów wyznaczania wartości granicy wykrywalności [13] wybrano obliczanie na podstawie wartości odchylenia standardowego powierzchni pików o czasie retencji badanego analitu uzyskanej dla serii próbek ślepych i współczynnika kierunkowego krzywej kalibracyjnej. Wyliczono w ten sposób najmniejsze stężenia substancji możliwe do wykrycia za pomocą stosowanej techniki analitycznej – granicę wykrywalności instrumentu pomiarowego (*instrument detection limit* – IDL).

Granice oznaczalności instrumentu pomiarowego obliczono jako 3-krotną wartość granicy wykrywalności.

Wyznaczone granice wykrywalności i oznaczalności instrumentu pomiarowego dla tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetanu i tetrachloroetenu przedstawiono w tabeli 4.

Pobieranie próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza zastosowano metodę dozymetrii indywidualnej, tj. umieszczenie w strefie oddychania pracownika odpowiedniego próbnika wychytującego zanieczyszczenia połączonego z aspiratorem, który w sposób kontrolowany wymusza przepływ powietrza przez próbnik. Sprawdzono zastosowania rurki pochłaniającej zawierającej węgiel aktywny na bazie łupin orzecha kokosowego do pobierania próbek powietrza zawierającego mieszaninę chlorowanych lotnych związków organicznych.

Przygotowano mieszaninę halogenowych lotnych związków organicznych: do kolby o objętości 5 ml dodano 40 µl tetrachlorometanu, 210 µl tetrachloroetenu, 180 µl 1,1,2-trichloroetanu oraz 320 µl trichloroetenu i uzupełniono do kreski disiarczkiem węgla.

Tabela 4. Parametry i dane walidacyjne metody oznaczania
Table 4. Parameters and validation data for the determination method

Parametr Parameter	Tetrachlorometan Tetrachloromethane		Trichloroeten Trichloroethene		1,1,2-Trichloro- etan 1,1,2-Trichloro- ethane	Tetrachloroeten Tetrachloroethene	
	dla NDS for MAC 6,4 mg/m ³	dla NDSC for MAC(STEL) 32 mg/m ³	dla NDS for MAC 50 mg/m ³	dla NDSC for MAC(STEL) 100 mg/m ³	dla NDS for MAC 40 mg/m ³	dla NDS for MAC 85 mg/m ³	dla NDSC for MAC(STEL) 170 mg/m ³
Krzywa wzorcowa / Calibration curve [µg/ml]*	2,0–100	2,0–100	2,0–100	2,0–100	2,0–100	2,0–100	2,0–100
Objętość próbki powietrza / Air sample volume [l]	6	0,75	6	0,75	6	6	0,75
Krotność rozcieńczenia próbki / / Multiplicity of the sample dilution	1	1	10	10	10	10	10
Zakres pomiarowy / Measurement range [mg/m ³]	0,33–16,7	2,7–133	3,3–167	27–1333	3,3–167	3,3–167	27–1333
Granica wykrywalności instrumentu pomiarowego / Instrument detection limit (IDL) [ng/ml]	80	80	64	64	85	68	68
Granica oznaczalności instrumentu pomiarowego / Instrument quantification limit [ng/ml]	241	241	194	194	254	205	205
Względna niepewność złożona / / Combined uncertainty [%]	10,8	11,0	11,2	11,4	12,4	10,3	10,4
Względna niepewność rozszerzona / / Expanded uncertainty [%]	21,6	22,0	22,4	22,8	24,8	20,6	20,8

* GC-MS, kolumna / column HP-5MS.

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie / MAC – maximum admissible concentration, NDSC – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe / MAC(STEL) – maximum admissible concentration (short-term exposure limit).

Tabela 5. Wyniki sprawdzania przyjętego sposobu pobierania próbek powietrza
Table 5. Results of checking the adopted method of taking air samples

Substancja Substance	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu The approximate concentration of the substance in the air [mg/m ³]	Średnia powierzchnia pików w roztworach po desorpcji* Average area of the peaks in the solutions after desorption*		Zawartość substancji w warstwie 2*** The content of the substance in the layer 2***
		warstwa 1** layer 1**	warstwa 2*** layer 2***	
Tetrachlorometan / Tetrachloromethane	20	5 283 781	35 959	0,68
Trichloroeten / Trichloroethene	100	26 489 830	70 563	0,27
1,1,2-Trichloroetan / 1,1,2-Trichloroethane	85	17 984 987	8 952	0,05
Tetrachloroeten / Tetrachloroethene	170	42 899 144	3 624	0,01

* GC-MS, kolumna / column HP-5MS.

** Warstwa węgla / carbon layer (100 mg).

*** Warstwa węgla / carbon layer (50 mg).

**** W % ilości oznaczonej w pierwszej warstwie węgla / In % of the amount determined in the first carbon layer.

Do badań przygotowano 3 zestawy do pochłaniania składające się z rurki pochłaniającej połączonej z pompką LFS-113. Na watki z włókna szklanego umieszczone przed dłuższymi warstwami węgla aktywnego w rurkach pochłaniających naniesiono po 10 µl roztworu mieszaniny halogenowych lotnych związków

organicznych i przepuszczono 6 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza wynoszącym 50 ml/min (warunki środowiskowe: temperatura 22,3–23,0°C, wilgotność względna 43,1–47,5%, ciśnienie atmosferyczne 1008 hPa). Następnie z rurek pochłaniających przesypiano do naczynek do desorpcji dłuższe warstwy

sorbentów i oddzielnie krótsze warstwy kontrolne. Dodano 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknięto i wstrząsano, co pewien czas ich zawartością w ciągu 30 min.

Wyniki analizy roztworów po desorpcji przedstawiono w tabeli 5. Uzyskano całkowitą adsorpcję substancji w pierwszej warstwie węgla aktywnego.

Badanie trwałości próbek

W celu określenia trwałości pobranych próbek podczas ich przechowywania przygotowano 12 rurek pochłaniających z naniesionymi 10 µl roztworu wzorcowego EPA 624 Purgeable Calibration Mix (o stężeniu

Tabela 6. Trwałość próbek powietrza zawierających po 20 µg tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetanu i tetrachloroetenu przechowywanych w zamrażarce

Table 6. Stability of air samples, each containing 20 µg of tetrachloromethane, trichloroethene, 1,1,2-trichloroethane and tetrachloroethene stored in the freezer

Czas przechowywania Storage time	Pole powierzchni pików* Area of peaks*	Zmiana powierzchni pików po przechowywaniu próbek Variation of peak area after sample storage [%]
Tetrachlorometan / / Tetrachloromethane		
0 dni / day	794 817	–
1 dzień / day	770 984	–3,0
3 dni / days	804 199	1,2
7 dni / days	760 260	–4,4
Trichloroeten / / Trichloroethene		
0 dni / day	1 027 252	–
1 dzień / day	985 715	–4,0
3 dni / days	977 980	–4,8
7 dni / days	980 264	–4,6
1,1,2-Trichloroetan / / 1,1,2-Trichloroethane		
0 dni / day	744 185	–
1 dzień / day	730 298	–1,9
3 dni / days	713 214	–4,2
7 dni / days	708 752	–4,8
Tetrachloroeten / / Tetrachloroethene		
0 dni / day	856 743	–
1 dzień / day	826 838	–3,5
3 dni / days	819 704	–4,3
7 dni / days	818 125	–4,5

* GC-MS, kolumna / column HP-5MS.

2 mg/ml) na pierwszą warstwę sorbentu. Tak przygotowane próbki szczelnie zamknięto zatyczkami. W dniu przygotowania próbek analizowano 3 próbki, a pozostałe przechowywano w zamrażarce. Kolejne partie 3 próbek analizowano następnego dnia po przygotowaniu próbek oraz po 3 i 7 dniach ich przechowywania. Na podstawie wyników analizy chromatograficznej obliczono różnicę między średnimi wynikami próbek (średnimi polami powierzchni pików tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetanu i tetrachloroetenu) analizowanych w dniu przygotowania a średnią z wyników próbek analizowanych po 1 dniu oraz 3 i 7 dniach ich przechowywania (tabela 6).

Wyniki badań przedstawione w tabeli 6 wskazują na to, że próbki powietrza pobrane na rurki pochłaniające wypełnione węglem na bazie łupin orzecha kokosowego i przechowywane w zamrażarce są trwałe przez 7 dni.

Walidacja metody

Dla przyjętego sposobu pobierania próbek i metody oznaczania z zastosowaniem chromatografu gazowego ze spektrometrem mas wyznaczono parametry walidacyjne zgodnie z normami PN-EN 482:2021 [11] i PN-EN ISO 22065:2021 [12].

Zidentyfikowano składowe niepewności procesu pobierania próbek, tj. niepewność związaną ze stabilnością aspiratora, niepewność wskazań rotametry, niepewność odczytu przepływu na rotametrze, niepewność określenia czasu pobierania próbki powietrza.

Niepewność pobierania próbek 6-godzinnych wyniosła 4,2%, próbek 15-minutowych – 4,5%.

Składowe niepewności procesu analitycznego obejmowały: niepewność materiału odniesienia/wzorca podaną przez producenta, niepewność związaną z rozcieńczeniem roztworu po desorpcji, niepewność naczyń pomiarowych i strzykawkę stosowanych w doświadczeniach, niepewność wyznaczenia krzywej kalibracyjnej i powtarzalność metody.

Względną niepewność złożoną wyniku pomiaru X (u_{crel}) obliczono na podstawie niepewności standardowych parametrów wpływających na wartość wyniku analizy wg wzoru [14]:

$$u_{\text{crel}} = \sqrt{u_{\text{rel}_1}^2 + \dots + u_{\text{rel}_n}^2} \quad (1)$$

gdzie:

u_{rel_n} – niepewność standardowa parametru n [%].

Względną niepewność rozszerzoną, U (w %), obliczono (dla poziomu ufności 95% i współczynnika rozszerzenia $k = 2$) wg wzoru:

$$U = k \times u_{\text{crel}} \quad (2)$$

Ustalony parametry walidacyjne opracowanej metody przedstawiono w tabeli 4.

OMÓWIENIE

Ustalony warunki analizy chromatograficznego GC-MS pozwalają na oznaczanie tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetenu i tetrachloroetenu w 1 próbce analitycznej w zakresie stężeń 2–100 µg/ml. Otrzymano dobre wartości parametrów kalibracyjnych, powtarzalności, współczynników desorpcji i trwałości próbek. Wyniki przedstawione w tabeli 5 wskazują, że rurki pochłaniające zawierające 2 warstwy węgla na bazie łupin orzecha kokosowego (100/50 mg) zatrzymują oznaczane substancje.

Oznaczalność metody, tj. najmniejsze stężenie tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetenu i tetrachloroetenu, jakie można oznaczyć w próbce powietrza o objętości 6 l (desorpcja 1 ml disiarczku węgla, bez rozcieńczenia próbki), korzystając z przyjętego zakresu pomiarowego, wynosi 0,33 mg/m³.

Metoda spełnia kryteria wymienione w PN-EN 482:2021 [11] ustalone dla procedur pomiaru czynników chemicznych. Uzyskano krzywe kalibracyjne w zakresie stężeń 2–100 µg/ml o liniowości co najmniej 0,9995 i dolną granicę zakresu pomiarowego 2 µg. Względne niepewności rozszerzone metody dla badanych substancji obejmujące etapy pobierania próbek i wykonania analizy laboratoryjnej dla stężeń 0,1–2,0 NDS wynosiły 20,6–24,8%, a dla stężeń 0,5–2 NDSCh – 20,8–22,8%, co spełnia wymagania normy PN EN 482:2021 [11].

WNIOSKI

Opracowana metoda umożliwia wykonywanie pomiarów stężeń tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetenu i tetrachloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozimetrii indywidualnej. Do wyliczenia wskaźnika narażenia i porównania z wartością NDS należy pobrać próbkę o objętości 6 l, natomiast do wyliczenia wskaźnika narażenia i porównania z wartością NDSCh – 0,75 l.

Zastosowanie różnej krotności rozcieńczenia roztworu próbki otrzymanego po desorpcji pozwala na zastosowanie jednego zakresu krzywych kalibracyjnych i oznaczanie wybranych substancji w powietrzu

w zakresach stężeń obejmujących zakresy 0,1–2 wartości NDS i 0,5–2 wartości NDSCh.

Do obliczenia stężenia chlorowanych węglowodorów (tetrachlorometanu, trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetenu, tetrachloroetenu) (X), w badanym powietrzu (w mg/m³), służy wzór:

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \times 1}{V \times \bar{d}} \times k \quad (3)$$

gdzie:

C_1 – stężenie substancji oznaczone w roztworze po desorpcji dłuższej warstwy sorbentu [µg/ml],

C_2 – stężenie substancji oznaczone w roztworze po desorpcji krótszej warstwy sorbentu [µg/ml],

1 – objętość disiarczku węgla użyta do desorpcji z sorbentu [ml],

V – objętość pobranej próbki powietrza [l],

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji,

k – krotność rozcieńczenia: $k = 10$ dla trichloroetenu, 1,1,2-trichloroetenu i tetrachloroetenu, $k = 1$ dla tetrachlorometanu.

Zakres pomiarowy oznaczania tetrachlorometanu 2–100 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu:

- 0,3–16,7 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza 6 l, bez rozcieńczenia roztworu uzyskanego po desorpcji 1 ml CS₂), co odpowiada zakresowi 0,05–2,6 wartości NDS (NDS = 6,4 mg/m³) [15],

- 2,7–133 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza 0,75 l, bez rozcieńczenia roztworu uzyskanego po desorpcji 1 ml CS₂), co odpowiada zakresowi 0,08–4,2 wartości NDSCh (NDSCh = 32 mg/m³) [15].

Zakres pomiarowy oznaczania trichloroetenu 2–100 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu:

- 3,3–167 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza 6 l, 10-krotnego rozcieńczenia roztworu uzyskanego po desorpcji 1 ml CS₂), co odpowiada zakresowi 0,07–3,3 wartości NDS (NDS = 50 mg/m³) [15],

- 27–1333 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza 0,75 l, 10-krotnego rozcieńczenia roztworu uzyskanego po desorpcji 1 ml CS₂), co odpowiada zakresowi 0,3–13,3 wartości NDSCh (NDSCh = 100 mg/m³) [15].

Zakres pomiarowy oznaczania 1,1,2-trichloroetenu 2–100 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu:

- 3,3–167 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza 6 l, 10-krotnego rozcieńczenia roztworu uzyskanego po desorpcji 1 ml CS₂), co odpowiada zakresowi 0,08–4,2 wartości NDS (NDS = 40 mg/m³) [15].

Zakres pomiarowy oznaczania tetrachloroetenu 2–100 µg/ml odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu:

- 3,3–167 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza 6 l, 10-krotnego rozcieńczenia roztworu uzyskanego po desorpcji 1 ml CS₂), co odpowiada zakresowi 0,04–2,0 wartości NDS (NDS = 85 mg/m³) [15],
- 27–1333 mg/m³ (dla objętości próbki powietrza 0,75 l, 10-krotnego rozcieńczenia roztworu uzyskanego po desorpcji 1 ml CS₂), co odpowiada zakresowi 0,2–7,8 wartości NDSCh (NDSCh = 170 mg/m³) [15].

PIŚMIENNICTWO

1. European Chemicals Agency [Internet]. Helsinki: the organization; 2022 [cited 2022 July 15]. Search for Chemicals. Available from: <https://echa.europa.eu/pl/search-for-chemicals>.
2. Putko P, Witkiewicz Z. Metody analityczne stosowane w normach dotyczących analizy zanieczyszczeń środowiska. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*. 2019;24(2): 130–139.
3. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [Internet]. U.S.: The Institute [cited 2022 July 15]. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Method 1003. HYDROCARBONS, HALOGENATED. Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/method-t.html>.
4. Analytical Chemical Method. Method No. 5000: Organic Vapor Sampling Group 1 (OVSG-1). Carbon Disulfide-Extracted Analytes Collected on Coconut Charcoal Sorbent Tubes. OSHA Technical Center, Salt Lake City: Occupational Safety and Health Administration (OSHA); 2021.
5. PN-EN ISO 16017-1:2006. Powietrze wnętrz, 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. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2006.
6. PN-Z-04501:2019. Ochrona czystości powietrza – Oznaczenie 1,2-dichloroetanu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2019.
7. PN-Z-04287:2013. Ochrona czystości powietrza – Oznaczenie 1,2,3-trichloropropanu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2013.
8. PN-Z-04325:2006. Ochrona czystości powietrza – Oznaczenie chlorowanych węglowodorów alifatycznych na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z pasywnym pobieraniem próbek. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2006.
9. Kowalska J, Szewczyńska M, Pośniak M. Measurements of chlorinated volatile organic compounds emitted from office printers and photocopiers. *Environ Sci Pollut Res*. 2015;22(7):5241–5252. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3672-3>.
10. Zieliński M, Twardowska E, Kucharska M. Chloroeten. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. *Podst Met Oceny Środow Pr*. 2018;96(2):99–113. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.1019>.
11. PN-EN 482:2021. Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężeń czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2021.
12. PN-EN ISO 22065:2021. Powietrze na stanowiskach pracy – Gazy i pary – Wymagania dotyczące oceny procedur pomiaru za pomocą próbników połączonych z pompką. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2021.
13. Konieczka P, Namieśnik J. Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych. Gdańsk: CEEAM Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska; 2004.
14. Dobecki M. Walidacja metod pomiarowych i szacowanie niepewności pomiaru czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy. *Med Pr*. 2012;63(6):723–732.
15. Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU z 2018 r., poz. 1286, zm.: DzU z 2020 r., poz. 61, DzU z 2021 r., poz. 325*.