

Oznaczanie bromoetenu w powietrzu środowiska pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją MAS¹

dr MAŁGORZATA KUCHARSKA

dr WIKTOR WESOŁOWSKI

dr JAN GROMIEC

Instytut Medycyny Pracy

im. prof. dr. med. Jerzego Nofera

91-348 Łódź

ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS: 593-60-2

Słowa kluczowe: bromoeten, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: vinyl bromide, determination method, workplace air, GC-MS.

Streszczenie

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania bromoetenu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją mas.

Metoda polega na adsorpcji bromoetenu w rurce, wypełnionej sorbentem Petroleum Charcoal, desorpcji zatrzymanego związku za pomocą 10-procentowego roztworu acetonu w toluenie oraz chromatograficznym oznaczeniu otrzymanego

eluatu. Metoda umożliwiła oznaczanie bromoetenu w zakresie stężeń $0,08 \div 12 \mu\text{g/ml}$ ($0,008 \div 1,2 \text{ mg/m}^3$) dla próbki powietrza o objętości 10 l. Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi $0,0337 \mu\text{g/ml}$.

Opracowana metoda oznaczania bromoetenu została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

Summary

A new procedure has been developed for the assay of vinyl bromide (bromoethen) with gas chromatography with mass detection (GC-MS). The method is based on the adsorption of vinyl bromide on petroleum charcoal and desorption with 10% acetone in toluene. The resulted solutions are analysed with GC-MS. The working

range of the analytical method is from 0.08 to $12 \mu\text{g/ml}$ (0.008 to 1.2 mg/m^3 for a 10-L air sample). Limit of quantification: $0.0337 \mu\text{g/ml}$.

The developed method of determining vinyl bromide has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2011-2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

WPROWADZENIE

Bromoeten (bromek winylu) jest bezbarwnym, łatwopalnym gazem o ostrym zapachu. Otrzymywany jest w reakcji bromowodoru z acetylenem w obecności halogenków rtęci i miedzi jako katalizatora lub przez częściową dehydrobrominację dibromoetyleny w alkoholowym roztworze wodorotlenku potasowego. Bromoeten jest stosowany jako związek: alkilujący w syntezie organicznej, w produkcji polimerów, kopolimerów, środków zmniejszających palność, farmaceutyków oraz fumigantów (ACGIH 2001; IARC 2008; SCOEL 2008).

Narażenie zawodowe na bromoeten, głównie drogą inhalacyjną, występuje podczas: jego produkcji, przerobu i konfekcjonowania. Narażenie na bromoeten o dużym stężeniu wywołuje: zawroty głowy, zaburzenia orientacji, senność i utratę przytomności. W przypadku kontaktu ciekłego bromoetenu ze skórą lub dostania się związku do oka stwierdzono podrażnienia i odmrożenia (IARC 2008; SCOEL 2008). Na podstawie wyników badań na zwierzętach stwierdzono ostre działanie hepatotoksyczne i depresyjne bromoetenu na ośrodkowy układ nerwowy po podaniu związku o dużych stężeniach. Bromoeten o małych stężeniach w powietrzu powoduje już powstanie nowotworów (*Sapota, Skrzypińska-Gawrosiuk* 2012).

Ze względu na podobieństwo budowy chemicznej bromoetenu do chloroetenu (chlorku winylu, związku o udowodnionym działaniu rakotwórczym dla człowieka) Naukowy Komitet ds. Dopuszczalnych Wartości Narażenia Zawodowego na Czynniki Chemiczne (Scientific Committee for Occupational Exposure Limits for Chemical Agents, SCOEL) Unii Europejskiej zaproponował

zaklasyfikowanie tego związku do grupy A związków rakotwórczych, czyli kancerogenów o działaniu bezprogowym. Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi bromoeten został sklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako gaz łatwopalny, kategoria zagrożenia 2. (Flam. Gas 1), rakotwórczy, kategoria zagrożeń 1.B (Carc. 1.B). Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenie (NDS) bromoetenu w powietrzu środowiska pracy wynosi $0,4 \text{ mg/m}^3$, nie została określona wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh), (DzU 2011 r., nr 274, poz. 1621).

Bromoeten jest zwykle oznaczany z zastosowaniem kapilarnej chromatografii gazowej (NIOSH 1994; OSHA 1990). W obu metodach jako adsorbent stosuje się węgiel z orzecha kokosowego. Do desorpcji NIOSH zaleca alkohol etylowy, a OSHA disiarczek węgla. Jednak wymienione metody są dostosowane do oznaczania bromoetenu o bardzo dużych stężeniach; dolna granica zwalidowanego zakresu jest znacznie wyższa od obowiązującej w Polsce wartości NDS. Celem badań było opracowanie metody umożliwiającej oznaczanie bromoetenu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń $0,008 \div 1,2 \text{ mg/m}^3$, czyli od 1/50 do 3 wartości NDS zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482:2012. Punktem wyjścia omawianej metody były wcześniej opracowane przez autorów metody analityczne dla bardzo lotnych substancji organicznych, przy założeniu, że rozpuszczalnik będzie substancją o temperaturze wrzenia zdecydowanie wyższej niż eluowane substancje (*Wesółowski* 1998; *Wesółowski, Kucharska* 2007; *Kucharska, Wesółowski* 2007; 2008).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) oraz komorą nastrzykową typu *split/splitless*. Próbkę wprowadzano automatycznym podajnikiem próbek model G2614A (Agilent Technologies). Do sterowania procesem oznaczania oraz zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. W badaniu stosowano polarną kolumnę chromatograficzną typu INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej $0,5 \mu\text{m}$. Kolumna ta zapewnia specyficzność oznaczania bromoetenu w obecności rozpuszczalników i substancji współwystępujących.

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory firmy SKC (SKC Inc., PA, USA), o zakresie pracy $20 \div 225 \text{ ml/min}$ ($1,2 \div 13,5 \text{ l/h}$).

Odczynniki, materiały i sprzęt pomocniczy

W badaniach wykorzystano jako wzorzec 1 M roztwór bromoetenu w tetrahydrofuranie (Sigma-Aldrich, Niemcy) oraz aceton (Sigma-Aldrich, Niemcy) i toluen (AppliChem, Niemcy) jako rozpuszczalniki do desorpcji. Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.

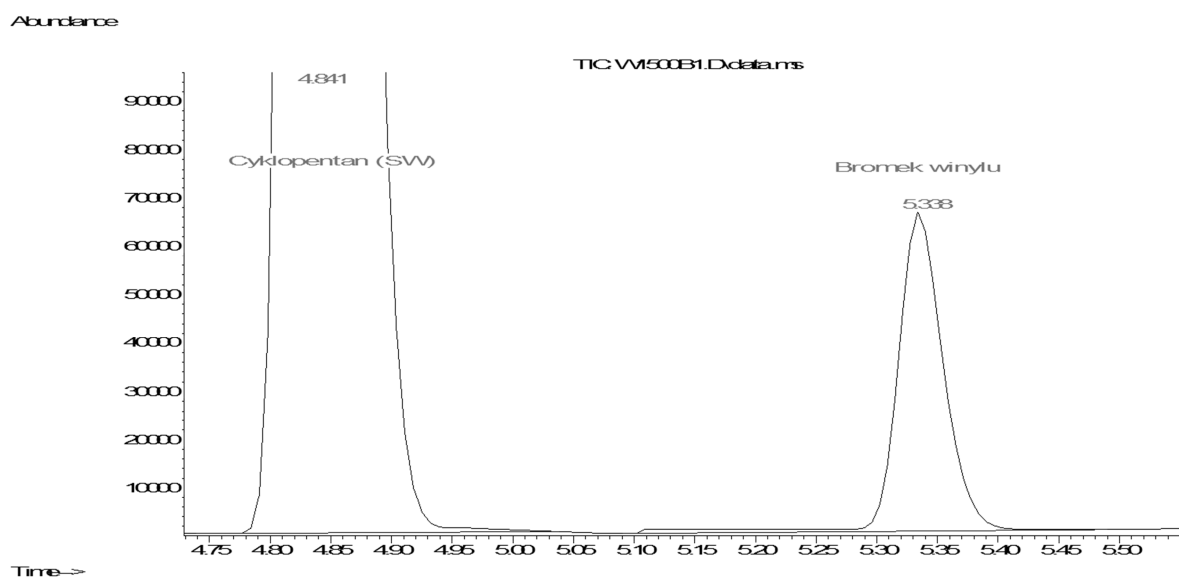
Ponadto węgle aktywne Coconut Charcoal (SKC Inc., USA) i Petroleum Charcoal ORBO 33 (Supelco, Niemcy) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, mikrostrzykawkę, naczynka kapslowane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka o pojemności około 2 ml.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

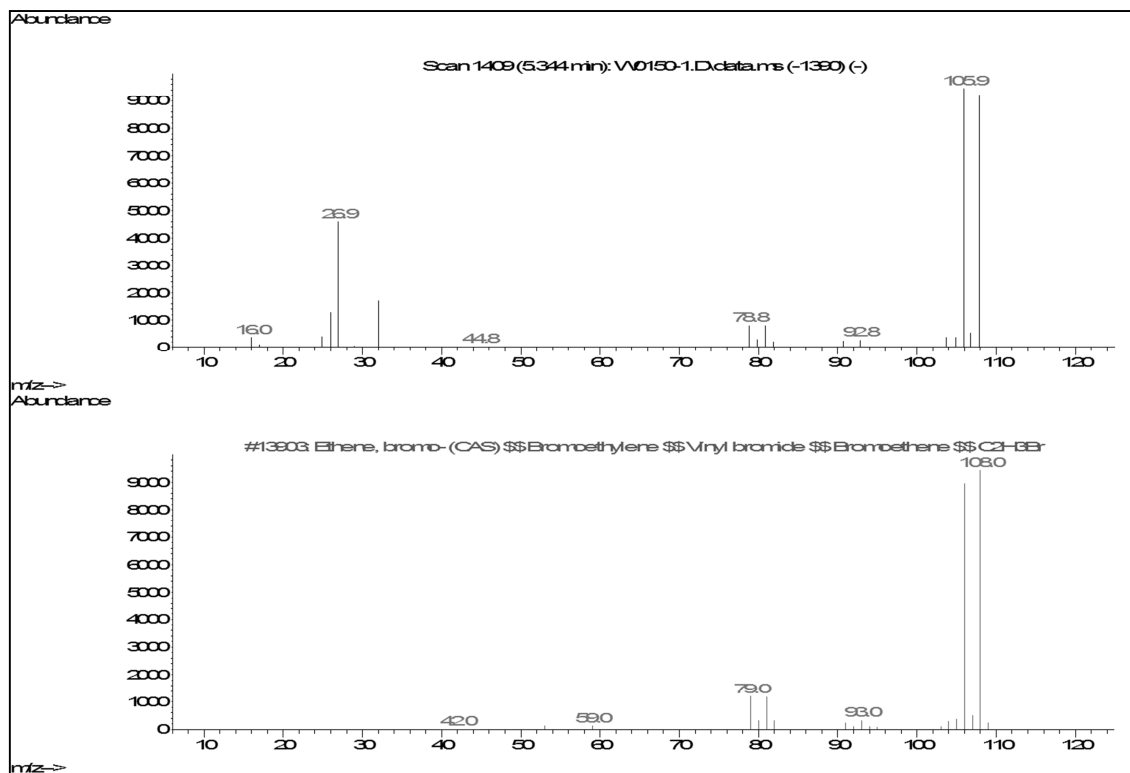
Warunki oznaczania chromatograficznego

Warunki rozdziału chromatograficznego tak dobierano, by uzyskać pik bromoetenu oddzielony od pików: toluenu, acetonu, octanu etylu, tetrahydrofuranu. Spodziewany efekt uzyskano, stosując kapilarną kolumnę polarną INNOWAX o długo-

ści 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm oraz detekcję mas. Ustalono warunki oznaczania chromatograficznego (podane w załączniku w procedurze analitycznej). Objętość dozowanej do chromatografu próbki w badaniach wynosiła 1 μl . Chromatogram roztworu wzorcowego bromoetenu przedstawiono na rysunku 1., a widmo mas na rysunku 2.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego bromoetenu o stężeniu 12,0 $\mu\text{g/ml}$ wykonany na chromatografii gazowej z detektorem mas (GC/MS), gdzie: RT-5,34 – bromoeten, RT-4,84 – cyklopentan (standard wewnętrzny)



Rys. 2. Widmo mas pików substancji RT 5,34 (górna część) oraz widmo mas bromoetenu z biblioteki widm Wiley7 (dolna część)

Badanie sorpcji bromoetenu i warunków pobierania próbek powietrza

Przebadano kilka sorbentów (węgiel aktywny typu Coconut Charcoal i Petroleum Charcoal) oraz kilka rozpuszczalników do desorpcji (toluen, izopropanol, aceton, tetrahydrofuran, disiarczki węgla) w celu uzyskania jak najlepszej wydajności desorpcji. Współczynnik desorpcji bromoetenu toluenem z węgla aktywnego typu Coconut Charcoal wynosił około 70%, użycie węgla typu Petroleum Charcoal poprawiło desorpcję bromoetenu o 10%. Dodanie do roztworu do desorpcji takich polarnych rozpuszczalników, jak np.: acetonu czy octanu etylu, pozwoliło uzyskać prawie 100-procentową wydajność desorpcji. Ostatecznie do dalszych badań wybrano jako sorbent węgiel aktywny typu Petroleum Charcoal, a do desorpcji – 10-procentowy roztwór acetonu w toluenie. Zrezygnowano z dodatku octanu etylu, ze względu

na jego destrukcyjne działanie na komorę nastrojkową.

Przez rurki zawierające w I sekcji 300 mg, a w II sekcji 50 mg węgla aktywnego typu Petroleum Charcoal, na które naniesiono (do I sekcji) taką ilość roztworu bromoetenu w rozpuszczalniku, aby jego zawartość w rurce wynosiła 4 μg , przepuszczano znane objętości powietrza. Oznaczano zawartość bromoetenu w I sekcji sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji bromoetenu po przepuszczeniu powietrza. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Okazało się, że przepuszczenie 10 l powietrza nie powoduje wymywania bromoetenu z sorbentu. Zwiększenie ilości przepuszczonego powietrza do 15 l spowodowało stratę około 15% badanej substancji. Na podstawie otrzymanych wyników z przeprowadzonych badań stwierdzono, że przy strumieniu o objętości 5 l/h można pobrać nie więcej niż 10 l powietrza.

Tabela 1.**Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego bromoetenu z sorbentu**

Naniesiona ilość bromoetenu, 4,0 µg	Objętość przepuszczonego powietrza (American...2001)			
	0	5	10	15
	powierzchnie pików			
I	974 403	937 066	932 021	832 747
II	973 897	946 955	955 060	837 983
III	958 018	956 189	982 160	820 821
IV	991 313	954 009	926 077	853 698
V	980 479	973 854	918 583	847 868
VI	981 342	936 208	962 200	804 785
Średnia	976 575	950 714	946 017	832 984
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	11 058	14 051	24 479	17 993
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	1,13%	1,48%	2,59%	2,16%
Odzysk, %	100%	97,4%	96,9%	85,3%

Aby potwierdzić poprawność ustalonych warunków desorpcji bromoetenu, przeprowadzono badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. W tym celu do dziewięciu naczynek kapslowanych dodawano po 300 mg węgla aktywnego, następnie mikrostrzykawką dodawano po: 5; 50 i 100 µl (trzykrotnie dla każdego stężenia) roztworu wzorcowego o stężeniu 80 µg/ml, aby uzyskać, po desorpcji za pomocą 1 ml rozpuszczalnika, stężenia odpowiednio: 0,4; 4,0 i 8,0 µg/ml, co odpowiada stężeniom w powietrzu około: 0,1; 1 i 2 wartości NDS. Naczynka kapslowano i zamknięte pozostawiano do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzano do naczynek po 1 ml rozpuszczalnika, a następnie ana-

lizowano chromatograficznie, odczytując stężenia bromoetenu z krzywej wzorcowej. Jednocześnie wykonano oznaczenie roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie, odpowiednio: 5; 50 i 100 µl roztworu wzorcowego o stężeniu 80 µg/ml do naczynek i uzupełnieniu ich zawartości do 1 ml roztworem do desorpcji. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie otrzymanych wyników z badań stwierdzono, że zastosowany układ pochłaniania na węglu typu Petroleum Charcoal i desorpcja za pomocą 10-procentowego roztworu acetonu w toluenie zapewnia dobry odzysk pochłoniętego bromoetanu – wyznaczony współczynnik desorpcji wynosi 97%.

Tabela 2.**Wydajność desorpcji bromoetenu z węgla Petroleum Charcoal za pomocą 10-procentowego roztworu acetonu w toluenie**

Numer serii	Naniesiona ilość bromoetenu, µg			Średnia
	0,4	4,0	8,0	
Roztwory badane	powierzchnia pików			
I	46 657	547 650	1261 647	
II	45 849	531 004	1294 946	
III	45 415	530 992	1278 296	
Średnia	45 974	536 549	1278 296	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	630,3	9614,0	16 649,6	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	1,37%	1,79%	1,30%	1,49%
Roztwory porównawcze	powierzchnia pików			
I	48 279	553 275	1345 754	

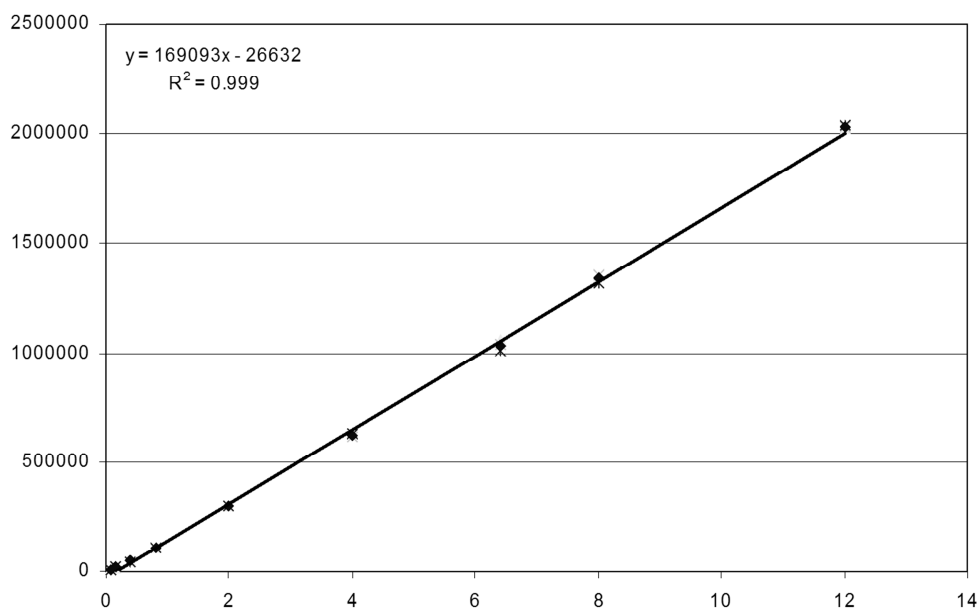
cd. tab. 2.

Numer serii	Naniesiona ilość bromoetenu, μg			Średnia
	0,4	4,0	8,0	
Roztwory badane	powierzchnia pików			
II	47 501	535 486	1359 865	
III	46 410	540 493	1322 030	
Średnia	47 397	543 085	1342 550	
Odchylenie standardowe, S	938,9	9173,3	19 120,0	
Współczynnik zmienności, CV %	1,98%	1,69%	1,42%	1,70%
Odzysk, %	97,0%	98,8%	95,2%	97,0%

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano za pomocą roztworów wzorcowych bromoetenu w 10-procentowym roztworze acetonu w toluenie. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń: zakres pomiarowy $0,008 \div 1,2 \text{ mg/m}^3$, objętość powietrza pobranego do analizy 10 l, objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml. Zakres roztworów wzorcowych wynosił zatem $0,08 \div 12 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, po dziewięć wzorców w każdej, które poddano analizie chro-

matograficznej. Wstrzykiwano po 1 μl roztworów wzorcowych o malejących stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików według wskazań integratora i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężenia w roztworach wzorcowych (rys. 3). Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania detektora w funkcji stężenia bromoetenu mają charakter liniowy (współczynnik korelacji R wynosi 0,999). Współczynnik zmienności 1,99% świadczy o dobrej powtarzalności.



Rys. 3. Krzywa wzorcowa bromoetenu w zakresie $0,08 \div 12,0 \text{ } \mu\text{g/ml}$

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek

Trwałość próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w sposób następujący:

do rurek wypełnionych węglem aktywnym typu Petroleum Charcoal w ilości: pierwsza sekcja 300 mg i druga sekcja 50 mg, nanoszono (do pierwszej sekcji) roztwór bromoetenu w rozpuszczalniku, tak by jego zawartość w rurce wynosiła

4 µg. Rurki umieszczano w części chłodzącej lodówki (w temperaturze około +4 °C) i analizowano w kilku odstępach czasowych. Na podstawie otrzymanych danych stwierdzono, że pobrane próbki powietrza należy przechowywać w chłodziarce (w temperaturze +4 °C) nie dłużej niż pięć dni, dłuższe przechowywanie (siedem dni) powoduje spadek wydajności odzysku pochłoniętego bromoetenu poniżej 90%. Roztwór wzorcowy podstawowy bromoetenu, przechowywany w chłodziarce w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez pięć dni, natomiast roztwory wzorcowe robocze i roztwór wzorcowy pośredni należy przygotowywać w dniu analizy.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie europejskiej PN-EN: 482:2012 oraz odpowiednimi wytycznymi w tym zakresie (Dobecki 2004). Celem określenia granic wykrywalności i oznaczalności metody analizowano chromatograficznie dziesięć roztworów bromoetenu o stężeniu 0,08 µg/ml w 10-procentowym roztworze acetonu w toluenie.

Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio 0,0101 i 0,0337 µg/ml, zakres roboczy metody $0,008 \div 1,2$ mg/m³, uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się dużą wartością współczynnika korelacji ($r = 0,999$), który świadczy o liniowości wskazań detektora. Względna niepewność całkowita metody wynosi 13,3%.

Specyficzność

Zastosowana do opracowania metody polarna kolumna INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm umożliwia oddzielenie bromoetenu od rozpuszczalników: toluenu, acetonu, octanu etylu, tetrahydrofuranu. Substancje te opuszczają kolumnę chromatografu za pikiem bromoetenu. Dodatkowo, specyficzność zapewnia rejestrowanie sygnału za pomocą selektywnego monitorowania jonów (SIM), zarówno dla standardu wewnętrznego, jak i substancji oznaczanej. Wybrane jony z widma mas bromoetenu (27,0; 106,0; 108,0 Da) nie występują w widmach substancji współwystępujących.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania doświadczalne pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania bromoetenu w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń $0,008 \div 1,2$ mg/m³ metodą chromatografii gazowej z detekcją mas. Rurki pochłaniające zawierające węgiel aktywny typu Petroleum Charcoal zapewniają ilościowe wyodrębnienie bromoetenu z badanego powietrza. Najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji bromoetenu z węgla aktywnego jest 10-procentowy roztwór acetonu w toluenie.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie bromoetenu na poziomie 1/50 wartości najwyż-

szego dopuszczalnego stężenia i może być wykorzystana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników oraz oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

Na podstawie uzyskanych wyników badań opracowano procedurę analityczną oznaczania bromoetenu w powietrzu na stanowiskach pracy, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

American Conference Governmental Industrial Hygienists (2001) Documentation of the threshold limit values. Vinyl bromide. ACGIH, Cincinnati.

Dobecki M. (2004) Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Łódź, Instytut Medycyny Pracy, wyd. III popr.

IARC (1986). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-PRESENT. Multivolume work, Vol. 39, 137 [<http://monographs.iarc.fr/index.php>].

IARC (2008). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans 1,3-butadiene, ethylene oxide and vinyl halides (vinyl fluoride, vinyl chloride and vinyl bromide). Vol. 97.

Kucharska M., Wesółowski W. (2007) Izofluran – metoda oznaczania. *PiMOŚP* 1(51), 133–139.

Kucharska M., Wesółowski W. (2008) Sewofluran – metoda oznaczania. *PiMOŚP* 1(55), 49–55.

NIOSH (1994) Method 1009, National Institute for Occupational Safety and Health Vinyl bromide. NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed. Methods A-Z & Supplements. Washington, DC. U.S. Government Printing Office.

OSHA (1990) Method #08. Vinyl bromide OSHA. Analytical methods manual. 2nd ed. Part. 1 Organic Substances. Vol I. U.S. Department of Labor Occupational Safety and Health, Administration, Directorate of Technical Support, OSHA Technical Center, Salt Lake City.

PN-EN 482:2012: Powietrze na stanowiskach pracy – Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 274, poz. 1621.

SCOEL (2008) Recommendation from scientific committee on occupational exposure limits. Risk assessment for vinyl bromide. SCOEL/SUM/155A (for public consultation).

Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiuk M. (2012) Bromoeten. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *PiMOŚP* 2(72), 13–29.

Wesółowski W. (1998) Epoksyetan. *PiMOŚP* 19, 63–67.

Wesółowski W., Kucharska M. (2007) Dezfluran – metoda oznaczania. *PiMOŚP* 1(51), 113–119.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA BROMOETENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ Z DETEKcją MAS

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń par bromoetenu (bromku winylu) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-epidemiologicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji jak bromoeten.

Najmniejsze stężenie bromoetenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie na GC-MSD, wynosi 0,008 mg/m³ powietrza.

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7: Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par bromoetenu na węglu aktywnym typu Petroleum Charcoal, desorpcji 10-procentowym roztworem acetonu w toluenie i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się w

rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

Zużyte roztwory i odczynniki, które są stosowane podczas odważania substancji wzorcowych, należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać je do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Bromoeten

Stosować według punktu 4.1.:

- A. Czysty wzorzec gazowy
- B. 1 M roztwór w tetrahydrofuranie.

5.2. Aceton

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Toluen

Stosować wg punktu 4.1.

5.4. Roztwór do desorpcji

Stosować mieszaninę 10-procentowego acetonu wg punktu 5.2. w toluenie wg punktu 5.3.

5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny.

5.6. Roztwór wzorcowy bazowy bromoetenu

A. Przygotowanie roztworu wzorcowego z czystego wzorca bromoetenu (wg punktu 5.1.A). Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml wypełnić do połowy roztworem do desorpcji wg punktu 5.4., następnie zważyć i dodać około 10 mg gazowego bromoetenu, ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca i uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie bromoetenu w roztworze.

B. Przygotowanie roztworu wzorcowego z 1 M roztworu bromoetenu w tetrahydrofuranie (wg punktu 5.1.B). Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 87 mg 1 M roztworu bromoetenu (94 µl roztworu), co odpowiada 10 mg bromku winylu, ponownie kolbę zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie bromoetenu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB), przechowywany w chłodziarce w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez pięć dni.

Roztwór wzorcowy pośredni (RWP).

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 800 μ l roztworu wzorcowego (RWB), następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. zawartość kolby do kreski. Stężenie tak przygotowanego roztworu wynosi 80 μ g/ml.

Roztwór przygotowany wg punktu 5.7. jest nietrwały i należy go przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze bromoetenu
W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziewięciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) wg punktu 5.7. w mikrolitrach: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50; 80; 100; 150, następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość bromoetenu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 0,08; 0,16; 0,40; 0,80; 2,0; 4,0; 6,4; 8,0; 12,0, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $0,008 \div 1,2 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory przygotowane wg punktu 5.8. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.9 Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny typu Petroleum Charcoal (ORBO33, Supelco). Proponowany sorbent jest gotowy do stosowania. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji wg punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem MSD
Stosować chromatograf gazowy z detektorem mas, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział bromoetenu od: toluenu, acetonu, tetrahydrofuranu oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w po-

wietrzu, np. polarną kolumnę o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,5 μ m.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 1, 10; 25; 50; 100; 500 i 1000 z igłą.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 300 mg sorbentu wg punktu 5.9. oraz 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4.

6.6. Pompa ssaca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 5 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 100 mm, o średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, polichlorku winylu lub dostępne w handlu rurki równoważne.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg sorbentu wg punktu 5.9., umieścić na nim przegródkę, a następnie wsypać 300 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu gotowych rurek pochłaniających.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej wg punktu 7., rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić 10 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 5 l/h i rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane

próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez pięć dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

– napięcie powielacza jonów
w trybie SIM „autotune”
+ 600 V.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy zachowaniu następujących parametrów pracy chromatografu:

a) parametry pracy kolumny INNOWAX:

- temperatura:
 - czas izotermii początkowej 1 min
 - temperatura izotermii początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury (I) 5 °C/min
 - temperatura izotermii pośredniej 70 °C
 - czas izotermii pośredniej 0 min
 - szybkość przyrostu temperatury (II) 25 °C/min
 - izoterma końcowa 170 °C
 - czas izotermii końcowej 3 min
- ciśnienie
 - regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/sek,

b) parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej cieczy 1 µl
- temperatura programowana 180 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1,

c) parametry detektora masowego:

- temperatura grzejnika końca kolumny 170 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- rejestrowane masy dla bromku winylu 27,0;
106,0;
108,0 Da
- rejestrowane masy dla cyklopentanu (standard wew.) 41,0;
42,0;
55,0;
70,0 Da

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawkki o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8.

Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów, a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości bromoetenu wyrażone w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików według wskazań integratora.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza według punktu 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawkki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. Igły usunąć, a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość bromoetenu w próbce

odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu.

Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 6.5. wsypać po 300 mg sorbentu wg punktu 5.9. i następnie dodać mikrostrzykawką po 50 μ l roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7. Zawarta w tej objętości ilość bromoetenu odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości NDS. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. i tak postępować, jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 300 mg sorbentu i 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 50 μ l roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7. do naczynek i uzupełnieniu ich zawartości do 1 ml roztworem do desorpcji wg punktu 5.4.

Współczynnik desorpcji bromoetenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$n = \frac{P_a - P_o}{P_p},$$

w którym:

P_a – średnia powierzchnia pików bromoetenu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji bromoetenu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia pików bromoetenu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji bromoetenu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie bromoetenu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

m_1 – masa bromoetenu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa bromoetenu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona wg punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w kolumnę INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μ m.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	0,08 ÷ 12 μ g/ml 0,008 ÷ 1,2 mg/m ³ (dla próbki powietrza 10 l)
– granica wykrywalności, LOD	0,010 μ g/ml
– granica oznaczania ilościowego, LOQ	0,034 μ g/ml

– współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, $r = 0,999$	badania, V_c	5,14%
– całkowita precyzja	– względna niepewność całkowita metody	13,30%.