

mgr inż. ANDRZEJ KALINA
Instytut Chemii
i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Krakowskiej
31-155 Kraków
ul. Warszawska 24

Węglowodory aromatyczne – metoda oznaczania z zastosowaniem próbników pasywnych

Węglowodory aromatyczne mają duże zastosowanie w przemyśle, najczęściej stosuje się je jako rozpuszczalniki. Układ oddechowy jest główną drogą wchłaniania tych substancji w warunkach narażenia zawodowego pracowników. Mogą również niektóre z nich wchłaniać się przez nieuszkodzoną skórę.

Tabela 1. Podstawowe dane o wybranych węglowodorach aromatycznych

Nazwa związku	Numer CAS	Wzór chemiczny	Masa mol., g/mol	Gęstość, g/cm ³ w temp. 20°C	Temp. wrzenia, °C	Współcz. dyfuzji, cm ² /s · 100
Benzen	71-43-2	C ₆ H ₆	78,11	0,879	80,09	9,32
Toluen	108-88-3	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	0,867	110,63	8,49
Etylobenzen	100-41-4	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	106,17	0,867	136,15	7,55
<i>m</i> -Ksylen	1330-20-7	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106,17	0,864	139,10	6,88
<i>o</i> -Ksylen	1330-20-7	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106,17	0,880	144,41	7,27
<i>p</i> -Ksylen	1330-20-7	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106,17	0,861	138,35	6,70
Kumen	98-82-8	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	120,19	0,862	152,39	6,77
Styren	100-42-5	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	104,15	0,906	145-146	7,01

Benzen jest stosowany w wielu procesach jako rozpuszczalnik lub surowiec wyjściowy do dalszej syntezy. W przemyśle stosuje się przeważnie benzen techniczny o temperaturze wrzenia 80 ÷ 100 °C i nazwie handlowej Benzol. Zawiera on 70 ÷ 80% benzenu, a pozostała

część to toluen, ksylen oraz inne zanieczyszczenia. Możliwość zatrucia występuje przede wszystkim w przemyśle gumowym, chemicznym, farmaceutycznym, farb i lakierów, a ostatnio w przemyśle tworzyw sztucznych. Benzen wchłania się głównie z dróg oddechowych, rzadko przez skórę i z przewodu pokarmowego. U ludzi wchłanianie par benzenu w płucach wynosi $62 \div 75\%$, gdy stężenie benzenu w powietrzu wynosi $20 \div 200 \text{ mg/m}^3$. Wchłanianie ciekłego benzenu przez skórę stanowi również istotny problem narażenia zawodowego. Wyniki badań przeprowadzonych u zwierząt narażonych na działanie benzenu znaczonego izotopowo wskazują, że sam benzen, a zwłaszcza jego metabolity (np. fenol) wiążą się z białkami wątroby, szpikiem kostnym, białkami nerek, śledziony, krwi i mięśni. Na pierwszy plan działania toksycznego benzenu wysuwa się jego działanie narkotyczne na ośrodkowy układ nerwowy. Benzen powoduje uszkodzenie układu nerwowego, uszkodzenie szpiku kostnego (u ludzi narażonych na benzen prowadzi to do wystąpienia białaczki). Zatrucie inhalacyjne lub doustne przy niewielkim narażeniu przebiega z bólami i zawrotami głowy, ogólnym osłabieniem, euforią, nudnościami i wymiotami. Znaczne narażenie na działanie benzenu zmienia obraz objawów, występują zaburzenia widzenia, szybki i płytki oddech, drżenie kończyn, pojawiają się zaburzenia rytmu serca, utrata przytomności, porażenie oraz śpiączka, podczas której mogą wystąpić majaczenia i gwałtowne pobudzenia. Skażenie skóry powoduje jej podrażnienie, złuszczenie i pękanie. Zatrucie przewlekłe, zwykle inhalacyjne, rozpoczyna się utratą łaknienia, bólami głowy, sennością lub pobudliwością oraz błądzącością powłok. Rozwija się niedokrwistość, która może przejść w aplazję szpiku. Obserwuje się krwawe wybroczyny, którym towarzyszy przedłużony czas krwawienia. Występujące białaczki są opisywane jako powikłania zatrucia benzenem (u pracowników narażonych na pary benzenu białaczki występują $5 \div 10$ razy częściej niż w populacji narażonej). Zgony spowodowane przewlekłym zatruciem benzenem lub toluenem występują po ciężkiej aplazji szpiku, niedokrwistości, martwicy lub zwyrodnieniu tłuszczowym mięśnia sercowego, wątroby i nadnerczy oraz po rozległych wewnątrznaczyniowych zmianach krwotocznych. Działania odległe polega przede wszystkim na możliwości wystąpienia białaczki. U zwierząt istnieje możliwość wystąpienia, w późnym okresie po zatruciu, zmian nowotworowych wątroby lub płuc. Metody oceny narażenia opierają się z jednej strony na pomiarze stężenia benzenu w powietrzu w miejscu pracy, z drugiej – na pomiarze ilości wydalonego z moczem fenolu u osób narażonych.

Toluen (metylobenzen) jest jednym z produktów suchej destylacji węgla. Można go również otrzymywać ze smoły pogazowej, przez pirogeniczny rozkład ropy naftowej lub przez katalityczną aromatyzację normalnych parafin i naftalenów. Toluen techniczny zawiera zawsze, jako domieszki, nieznaczne ilości benzenu i ksyleny. Toluen jest cieczą dwa razy mniej lotną od benzenu. Ten fakt oraz mniejsza od benzenu toksyczność toluenu, wynikająca z jego biotransformacji, określa jego częste używanie w przemyśle, przede wszystkim jako rozpuszczalnika farb i lakierów oraz jako produkt wyjściowy w syntezie barwników organicznych oraz materiałów wybuchowych. W tych dziedzinach przemysłu istnieją warunki narażenia na pary toluenu lub na bezpośredni kontakt ze skórą. Toluen dobrze wchłania się z dróg oddechowych, a retencja jego par w płucach wynosi początkowo 70%, a następnie ustala się na poziomie 57%. Również dobrze wchłania się przez skórę toluen ciekły oraz jego roztwory wodne. Część wchłoniętego do organizmu toluenu (ok. 20%) wydala się w stanie niezmienionym, natomiast 80% ulega biotransformacji do kwasu benzoesowego. Toluen ma działanie toksyczne podobne do benzenu, jakkolwiek działa silniej na układ nerwowy i silniejsze jest jego działanie drażniące, natomiast na układ krwiotwórczy toluen działa słabiej niż benzen, a wywołane zmiany we krwi są odmienne od zmian wywołanych przez benzen. Objawy zatrucia charakteryzują się przede wszystkim objawami ze strony układu nerwowego. Przy zatruciu toluenem może znacznie szybciej dojść do porażenia ważnych dla życia ośro-

ków nerwowych niż przy zatruciu benzenem. Zatrucie ostre rozpoczyna się bólami głowy, oszołomieniem, nudnościami, wymiotami, zaburzeniami równowagi i utratą przytomności. Zatrucie przewlekłe charakteryzuje się podrażnieniem błon śluzowych, zapaleniem spojówek, gardła, pojawieniem się zaburzeń nerwowych, zawrotami i bólami głowy, bólami w okolicy serca oraz wzmożonymi odruchami ścięgowymi i drżeniem kończyn. Objawom tym towarzyszą nudności, wymioty, brak łaknienia i ogólna bladeść powłok. We krwi obserwuje się zmniejszenie liczby krwinek czerwonych oraz zmianę ich wielkości i kształtu. U osób przewlekłe zatrutych toluenem występuje zwiększona wrażliwość na etanol. Działań odległych nie opisano, jakkolwiek niektórzy badacze obserwowali zwiększony procent osób chorych psychicznie u emerytowanych pracowników przewlekłe zatrutych toluenem.

Etylobenzen jest cieczą łatwo palną, występującą w warunkach przemysłowych w ropie naftowej, benzynach, smołe pogazowej oraz jej frakcjach i produktach. Stosuje się ją w przemyśle chemicznym do wyrobu mas plastycznych, jako surowiec wyjściowy do syntezy styrenu. W czystej postaci jest stosowany jako rozpuszczalnik farb i lakierów. W wymienionych dziedzinach przemysłu mogą powstawać warunki narażenia na pary i mgły etylobenzenu lub bezpośredni jego kontakt ze skórą. Działanie toksyczne etylobenzenu jest podobne do działania benzenu, ma jednak znacznie mniejsze natężenie skutków. Przede wszystkim ujawnia się jego działanie narkotyczne. Wśród ostrych objawów zatrucia parami etylobenzenu dominuje jego działanie na błony śluzowe nosa i krtani. Występuje uczucie "ściskania w piersiach", zawroty głowy i utrata przytomności. Zatrucie przewlekłe przebiega z uczuciem pieczenia w gardle, bólem oczu, łzawieniem oraz stanami podniecenia przechodzącymi w senność. Działania odległego nie stwierdzono.

m-Ksylen, o-ksylen i p-ksylen (dimetylobenzen) to ciecz łatwo palna, bezbarwna, o charakterystycznym zapachu zbliżonym do benzenu. Jest około 4,5-krotnie mniej lotna od benzenu. Otrzymuje się ją ze smoły pogazowej lub przez aromatyzację ropy naftowej. W warunkach przemysłowych występuje w ropie naftowej, produktach krakowania ropy i suchej destylacji węgla oraz w łupkach bitumicznych. Zatrucia ksylenem występują głównie w przemyśle petrochemicznym, w poligrafii, gdzie jest stosowany jako rozpuszczalnik farby drukarskiej, w koksochemii, gdzie ksylen występuje jako jeden z produktów suchej destylacji węgla, przy produkcji farb i lakierów, w czasie syntezy barwników organicznych oraz jako rozpuszczalnik dla niektórych środków ochrony roślin. Zatrucia te w warunkach przemysłowych powstają głównie przez wchłanianie par ksyleny. Ksylen wchłania się z dróg oddechowych, z przewodu pokarmowego i przez skórę. Wchłanianie par ksyleny w płucach zależy od jego stężenia w powietrzu i waha się w granicach 65 ÷ 87%. Szybkość wchłaniania przez skórę ksyleny w postaci ciekłej wynosi średnio 67 mg/cm² na 1h. Ksylen w małych ilościach może się kumulować w tkance tłuszczowej, nadnerczach, szpiku, śledzionie i tkance nerwowej. Mechanizm działania toksycznego jest ściśle powiązany z powinowactwem ksyleny do tkanki tłuszczowej, a przede wszystkim do tkanki nerwowej i do szpiku. Powoduje to działanie narkotyczne ksyleny oraz działanie prowadzące do aplazji szpiku kostnego. Objawy zatrucia w przypadku ksyleny wiążą się ściśle z mechanizmem działania toksycznego, a więc obserwuje się, słabiej wyrażone niż przy benzenie objawy narkotyczne. Zatrucie ostre (inhalacyjne lub doustne) charakteryzuje się w ciężkich przypadkach utratą przytomności, a po przebudzeniu występuje podniecenie, ból głowy i żołądka oraz bezsenność, a w lżejszym zatruciu – zmęczenie, zawroty głowy, nudności, wymioty, drętwienie rąk i nóg oraz zaburzenia w oddychaniu i niepokój. W zatruciu przewlekłym (inhalacyjnym) obserwuje się zaburzenia nerwowe, bóle głowy, zmęczenie, zawroty głowy i senność na przemian z silnym podnieceniem oraz drżenie rąk i nóg. Niezależnie od tego występuje brak łaknienia, wymioty, skłon-

ność do biegunek i słodkawy smak w ustach. Ksylen działający długotrwale powoduje podrażnienie błon śluzowych, nieżyt nosa i gardła.

Kumen (izopropylobenzen) znalazł w przemyśle powszechne zastosowanie w syntezie fenolu, acetonu (tzw. metoda kumenowa), acetofenonu i α -metylostyrenu. Jest to bezbarwna, łatwo palna i nierozpuszczalna w wodzie ciecz. Podstawowymi symptomami zatrucia kumem są: podrażnienie oczu, błon śluzowych, ból głowy, odczyny skórne, narkoza oraz śpiączka.

Styren (winylobenzen, fenyloeten) jest stosowany jako substancja wyjściowa w syntezie tworzywa sztucznego – polistyrenu. Jest to bezbarwna lub lekko żółtawa ciecz, o oleistej konsystencji i dużym współczynniku załamania światła. Pod działaniem światła styren ulega powolnej polimeryzacji i utlenianiu, tworząc wybuchowe nadtlarki. Objawy zatrucia styrenem są podobne jak w przypadku innych węglowodorów aromatycznych, a w szczególności kumenu.

W rozporządzeniu ministra pracy i polityki socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. (Dz. U. nr 79, poz. 513) określono wartości dopuszczalnych stężeń NDS i NDSCh dla następujących związków węglowodorów aromatycznych (tab. 2):

Tabela 2. Najwyższe dopuszczalne wartości stężenia (NDS i NDSCh) węglowodorów aromatycznych przyjęte w Polsce

Nazwa związku	NDS, mg/m ³	NDSCh, mg/m ³
Benzen ^{*)}	10	40
Toluen	100	350
Etylobenzen	100	350
<i>m</i> -Ksylen ^{**)}	100	350
<i>o</i> -Ksylen ^{**)}	100	350
<i>p</i> -Ksylen ^{**)}	100	350
Kumen	100	350
Styren	50	200

^{*)} Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN zatwierdziła zweryfikowaną wartość NDS dla benzenu na poziomie 1,6 mg/m³. Wartości NDSCh nie ustalono.

^{**)} Suma izomerów ksylenu.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania benzenu, toluenu, etylobenzenu, *m*-ksylenu, *o*-ksylenu, *p*-ksylenu, kumenu i styrenu występujących łącznie lub pojedynczo w powietrzu na stanowisku pracy. Czas pobierania próbki dla poszczególnych substancji oraz najmniejsze stężenia tych substancji, jakie można oznaczyć, stosując opisywaną metodę, podano w

tabeli 3. Oznaczalność metody dla czasów pobierania próbki innych niż podane w tablicy można obliczyć z proporcji podanej w pkt. 11.

Tabela 3. Oznaczalność metody w zależności od czasu pobierania próbki

Nazwa związku	Oznaczalność przy czasie pobierania próbki 30 min, mg/m ³	Oznaczalność przy czasie pobierania próbki 8 h, mg/m ³	Przelicznik P_i	Czas pobierania próbki, min
Benzen	0,23	0,01	2,05	15÷480
Toluen	0,26	0,02	1,87	15÷1440
Etylobenzen	0,29	0,02	1,66	15÷1440
<i>m</i> -Ksylen	0,32	0,02	1,52	15÷1440
<i>o</i> -Ksylen	0,30	0,02	1,60	15÷1440
<i>p</i> -Ksylen	0,33	0,02	1,47	15÷1440
Kumen	0,32	0,02	1,49	15÷1440
Styren	0,31	0,02	1,54	15÷1440

2. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji wymienionych w pkt.1. substancji na węglu aktywnym w próbniku pasywnym o konstrukcji przedstawionej na rys. 1. Transport substancji oznaczanych z badanego powietrza do wnętrza próbника odbywa się przez dyfuzję (bez pompowania powietrza). Szybkość pobierania próbki jest określona wymiarami próbника oraz współczynnikiem dyfuzji substancji oznaczanej przez powietrze. Po ekspozycji próbника substancje desorbują się z węgla aktywnego disiarczkiem węgla i oznaczają metodą chromatografii gazowej. Wynik oznaczania oblicza się z masy substancji oznaczonej w próbniku, czasu narażenia oraz empirycznego przelicznika.

3. Wytyczne ogólne

Ze względu na toksyczny charakter disiarczku węgla i wymienionych w pkt.1. węglowodorów aromatycznych, wszystkie czynności związane ze stosowaniem tych substancji należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Podczas analizy należy stosować odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.

4. Odczynniki i roztwory

Do wykonania oznaczenia niezbędne są następujące odczynniki i roztwory:

a) disiarczek węgla bez zanieczyszczeń o czasach retencji zbliżonych do czasów retencji oznaczanych chlorowanych węglowodorów alifatycznych,

b) gazy sprężone do chromatografu gazowego: azot zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-71/C-84912 gatunek I, powietrze według wymagań zawartych w normie PN-74/C-84913 gatunek I, wodór według wymagań zawartych w normie PN-61/C-84908 gatunek I. Jeżeli stosowany chromatograf gazowy wymaga stosowania gazów o większej czystości, to należy zastosować się do zaleceń producenta chromatografu,

c) węgiel aktywny formowany, o granulacji 0,3 ÷ 0,6 mm, według wymagań zawartych w normie PN-90/C-97554 gatunek I,

d) wzorce do chromatografii: benzen, toluen, etylobenzen, *p*-ksylen, *m*-ksylen, *o*-ksylen, kumen i styren,

e) roztwór podstawowy wszystkich substancji wymienionych w pkt.1. sporządzony w disiarczku węgla. Do kolby miarowej o pojemności 10 ml wprowadzić około 5 ml disiarczku węgla, a następnie za pomocą pipety automatycznej zaopatrzonej w końcówkę szklaną Pasteura dozować pod powierzchnię disiarczku węgla po 200 μ l czystych substancji wzorcowych: benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenów, kumenu i styrenu. Roztwór dopełnić do kreski disiarczkiem węgla i wymieszać. Roztwór jest trwały przez 3 miesiące pod warunkiem przechowywania w szczelnie zamkniętym naczyniu szklanym w lodówce,

f) roztwór wzorcowy pośredni I. Do kolby miarowej o pojemności 10 ml wprowadzić 1 ml roztworu podstawowego wg pkt. 4i) i dopełnić do kreski disiarczkiem węgla. Trwałość roztworu wynosi 7 dni,

g) roztwór wzorcowy pośredni II. Do kolby miarowej o pojemności 10 ml wprowadzić 1 ml roztworu wzorcowego pośredniego I wg p.4j) i dopełnić do kreski disiarczkiem węgla. 1 ml tego roztworu zawiera: 175,8 μ g benzenu, 173,4 μ g toluenu, 173,4 μ g etylobenzenu, 172,8 μ g *m*-ksylenu, 176,0 μ g *o*-ksylenu, 172,2 μ g *p*-ksylenu, 172,4 μ g kumenu, 181,2 μ g styrenu. Trwałość roztworu wynosi 7 dni,

h) roztwory wzorcowe robocze: do zakręcanych naczynek o pojemności 1,5 ml odmierzyć za pomocą pipety automatycznej następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego II: 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1 i 0,05 ml. Następnie do tych samych naczynek odpipetować następujące objętości disiarczku węgla: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9 i 0,95 ml. Trwałość roztworów wynosi 24 h.

5. Aparatura, przyrządy i materiały

Do wykonania oznaczenia należy przygotować:

a) chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i z systemem rejestracji, np. Hewlett Packard HP 6890. Zaleca się stosowanie chromatografu przystosowanego do pracy z kolumnami kapilarnymi,

b) kolumnę chromatograficzną pozwalającą na rozdzielanie wszystkich wymienionych w pkt. 1. substancji, np. HP-624. Kolumna nie musi dzielić *m*-ksylenu i *p*-ksylenu, z wartości NDS i NDSch porównuje się sumę ksylenów,

c) mikropipety automatyczne nastawne o pojemności 20 ÷ 200 i 200 ÷ 1000 μ l ze szklanymi końcówkami Pasteura,

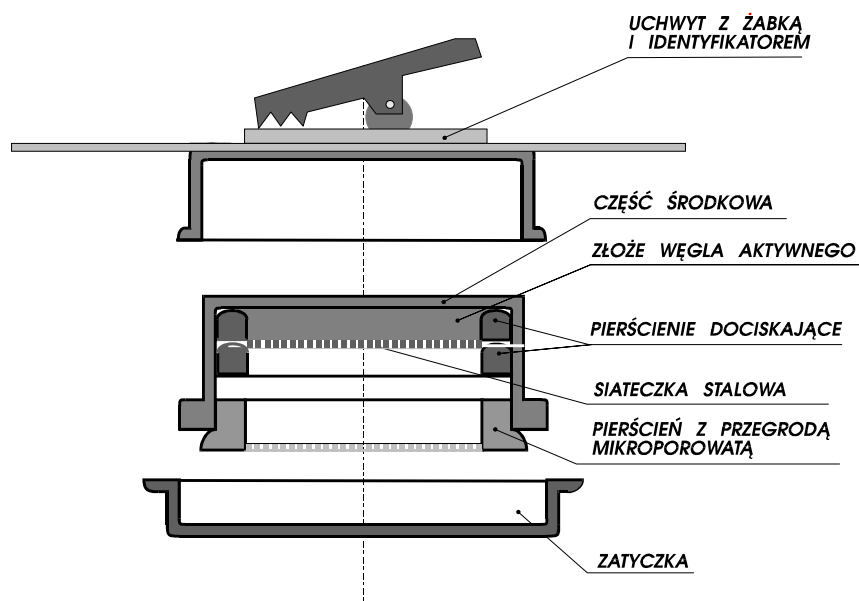
d) mikrostrzykawki o pojemności 5 lub 10 μ l,

e) naczynka szklane o pojemności 1,5 i 4 ml z zakrętkami zaopatrzonymi w membrany z gumy silikonowej pokryte jednostronnie warstwą teflonu. Część nakrętek ma dodatkowo szklaną końcówkę Pasteura oraz kilkucentymetrową kapilarę szklaną przechodzącą przez membranę z gumy silikonowej,

f) próbnik pasywny (rys. 1), który składa się z następujących części:

- uchwytu z identyfikatorem i żabką (do pomiaru ekspozycji indywidualnej) lub uchwytu z żyłką do zawieszania
- części środkowej o średnicy wewnętrznej 25 mm i głębokości 10 mm wykonanej z polietylenu
- złoża węgla aktywnego o objętości 0,85 cm³
- dwóch polietylenowych pierścieni dociskających o średnicy wewnętrznej 20 mm i grubości 2,8 mm
- krążka siateczki ze stali nierdzewnej o średnicy 23 mm (oczko o średnicy 0,2 mm, grubość drutu 0,1 mm),

- pierścienia o średnicy wewnętrznej 20 mm z przegrodą mikroporowatą z włókniny polipropylenowej
- zatyczki polietylenowej.



Rys. 1. Schemat próbnika pasywnego do zateżniania węglowodorów aromatycznych

Poszczególne części próbnika są łączone ze sobą na wcisk. Należy zwrócić uwagę na dopasowanie części, co gwarantuje szczelność próbnika po zamknięciu go zatyczką oraz szczelność przylegania pierścienia z włókniną polipropylenową do części środkowej. Próbniki uszkodzone, na przykład przez przebicie włókniny polipropylenowej, powinny być eliminowane z użycia. Dwa karby na wewnętrznej ścianie części środkowej zapobiegają ewentualnemu przesunięciu się pierścieni dociskających i siateczki.

6. Przygotowanie próbników do pobierania próbek

Do części środkowej próbnika włożyć pierścień dociskający i dosunąć go do dna. Następnie do próbnika wsypać taką ilość węgla aktywnego, aby całkowicie wypełnić przestrzeń wewnątrz pierścienia. Złożę węgla przykryć siateczką ze stali nierdzewnej i docisnąć ją drugim pierścieniem dociskającym. Wylot części środkowej zamknąć pierścieniem z włókniną polipropylenową i zatyczką. Jeżeli próbki mają być przechowywane przed pomiarem dłużej niż przez 24 h, to należy je trzymać zamknięte w szczelnych pojemnikach. Próbniki przed ekspozycją nie powinny być przechowywane dłużej niż 3 miesiące.

7. Warunki pracy chromatografu

Należy stosować parametry pracy układu według zaleceń producenta chromatografu i kolumny chromatograficznej do oznaczania lotnych substancji. Na przykład dla chromatografu HP 6890 i kolumny HP-624 warunki te są następujące:

- przepływ gazu nośnego (wodoru) w temperaturze 35 °C – 5,3 ml/min
- dopływ powietrza do detektora 450 ml/min, wodoru 50 ml/min, azotu (make-up) 50 ml/min
- splitter: 1:20 lub 1:10

- temperatura dozownika 220 °C
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego 240 °C
- program temperaturowy: 35 °C przez 1 min, 10 °C/min do 180 °C, wygrzewanie w temperaturze 180 °C przez 2 min.

Objętość próbki do chromatografu z kolumnami kapilarnymi powinna wynosić 1 µl, a do chromatografu z kolumnami pakowanymi 2 ÷ 5 µl. Próbkę należy pobierać w ten sposób, aby do strzykawki wypłukanej uprzednio disiarczkiem węgla pobrać ok. 1 µl disiarczku węgla, następnie zaciągnąć nieco powietrza i dopiero wtedy pobrać odpowiednią porcję badanego roztworu. Dokładną objętość próbki odczytać, wciągając tłok tak daleko, aby cała próbka była widoczna na tle skali strzykawki. Optymalny przepływ gazu nośnego należy tak dobrać do stosowanego układu, aby osiągnąć maksymalną sprawność kolumny.

8. Przygotowywanie skali wzorców i sporządzanie krzywych wzorcowych chromatografu

Wykonać po dwa chromatogramy roztworów wzorcowych wg pkt. 4h). Wykreślić krzywe wzorcowe dla poszczególnych substancji metodą najmniejszych kwadratów, biorąc pod uwagę powierzchnie lub wysokości odpowiednich pików.

9. Pobieranie próbek powietrza (ekspozycja próbników)

Miejsca i sposób pobierania próbek zaplanować zgodnie z wymaganiami określonymi w normie PN-89/Z-04008/07. Próbniki przygotować wg pkt. 6. i ponumerować, umieszczając oznaczenie na części środkowej próbnika. Jednocześnie przygotować kilka próbników (co najmniej 2 sztuki), które nie będą ekspozowane.

W miejscu, w którym ma być wykonany pomiar, usuwa się zatyczkę zamykającą środkową część próbnika. Polietylenowy uchwyt łączy się z częścią środkową próbnika i całość wiesza przy użyciu żyłki lub drucika w miejscu wybranym do pomiaru. Jeżeli przeprowadzany jest pomiar narażenia indywidualnego pracownika, to próbnik łączy się z uchwytem z identyfikatorem i przymocowuje żabką lub agraftką do odzieży pracownika, w jego strefie oddychania.

Czas ekspozycji próbników powinien być zgodny ze wzorem podanym w tablicy 3. Czas ekspozycji, mierzony od chwili otwarcia próbnika do chwili jego zamknięcia, powinien zostać wyznaczony z dokładnością do ± 1 min przy pomiarach chwilowych lub z dokładnością do ± 5 min przy pomiarach kilkugodzinnych. Ekspozycję należy zakończyć przez zdjęcie próbnika i zamknięcie go zatyczką.

Podczas pomiaru należy wyznaczyć średnią temperaturę powietrza z dokładnością do ± 5 °C. W ciągu 5 h od zakończenia pobierania próbki należy przesypać węgiel aktywny z próbników pasywnych do zakręcanych naczynek szklanych wg pkt. 5e). W tym celu próbnik należy rozłożyć na części, zdejmując zatyczkę i wyjmując pierścień z przegrodą mikroporową oraz pierwszy pierścień dociskający wraz z siateczką ze stali nierdzewnej.

Węgiel aktywny przesypać przez mały lejek szklany do naczynka oznaczonego tym samym numerem co dany próbnik pasywny. Zakręcone naczynka z pobranymi próbkami powietrza można przechowywać przez 10 dni.

10. Wykonanie oznaczenia

Wymienić nakrętkę w naczynku z pobraną próbką powietrza na taką samą nakrętkę, ale zaopatrzoną w szklaną końcówkę Pasteura oraz kilkucentymetrową kapilarę szklaną, które przechodzą przez membranę z gumy silikonowej. Za pomocą pipety automatycznej wprowadzić do naczynka 1 ml disiarczku węgla, dozując go powoli przez końcówkę Pasteura.

Ekstrahować przez 5 min a następnie zamienić nakrętki. Szczelnie zamknięty ekstrakt jest trwały przez 8 h.

Do chromatografu wstrzyknąć próbkę ekstraktu, postępując wg pkt. 7i) powtórzyć analizę co najmniej jeden raz.

W celu identyfikacji substancji obecnych w próbce, należy porównać czasy retencji poszczególnych substancji z czasami retencji substancji wzorcowych, określonych w takich samych warunkach oznaczania. W razie wątpliwości można dodać do próbki roztwór wzorcowy i sprawdzić, czy pik danej substancji uległ podwyższeniu, ewentualnie przeprowadzić analizę próbki na kolumnie o innej polarności lub za pomocą chromatografu z detektorem masowym.

Odczytać z chromatogramów badanej próbki powierzchnie lub wysokości pików badanych substancji. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość poszczególnych substancji, w µg na 1 ml ekstraktu.

11. Obliczenie wyniku oznaczania

Obliczyć stężenie x_i oznaczanej substancji i na podstawie wzoru:

$$x_i = \frac{144 \cdot m_i}{P_i \cdot t},$$

gdzie:

x_i – średnie stężenie substancji i w powietrzu, w mg/m³,

m_i – masa substancji i oznaczona w próbniku, w µg,

P_i – empiryczny przelicznik dla substancji i odczytany z tablicy, zdefiniowany jako masa substancji i oznaczona w próbniku po 24-godzinnej ekspozycji próbника w powietrzu zawierającym 100 µg substancji i w 1 m³ powietrza, µg(substancji i)/100 µg (substancji i)/(m³·24 h),

t – czas ekspozycji próbника, w min.

PIŚMIENNICTWO

Bailey A., Hollingdale-Smith P.A. (1981) W: E. Reid. Passive sampling and dosimetry trace organic sample handling. Ellis Horwood Ltd., Chichester.

Begerow J. i in. (1995) *Passive sampling for volatile organic compounds (VOCs) in air at environmentally relevant concentration levels*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 351, 549-554.

Bretsznajder T. (1962) Własności cieczy i gazów. Warszawa, PWN.

Dreisbach R. H. (1982) Vademecum zatruc. Warszawa, PZWL.

Gromiec J.P., Solnica J.T., Dębicka E. (1990) Construction and calibration of a personal passive dosimeter for sampling organic gases and vapours in breathing zone air. Polish Journal of Occupational Medicine, 3, 191-199.

Krochmal D. i in. (1996) Opracowanie metod oznaczania zanieczyszczeń powietrza na stanowisku pracy z użyciem pasywnego pobierania próbek. Sprawozdanie z zadania badawczego nr II.7.7 realizowanego w ramach strategicznego programu rządowego SPR-1 pn. "Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy" (maszynopis).

Lugg G.A. (1968) Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air analytical chemistry. 40, 1072-1075.

Ryng M. (1985) Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym – poradnik. Warszawa, WNT.

Seńczuk W. (1994) Toksykologia – podręcznik dla studentów farmacji. Warszawa, PZWL.

The MERCK Index (1996) An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 12th ed. MERCK&CO., Inc.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz. U. nr 79, poz. 513.

PN-89/Z-04008/07 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacja wyników.

ANDRZEJ KALINA

Aromatic hydrocarbons – determination with passive sampling sorbent desorption method

S u m m a r y

The method combines passive sampling and gas chromatography for the determination of 8 common aromatic hydrocarbons in workplace area. The analytes are preconcentrated on active coal and solvent desorption with carbon disulphide is used. Both 8-hour and 30-minute exposure periods are possible. The lower determination levels for benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, izopropylbenzene and styrene are two, three orders of magnitude lower than corresponding Polish exposure limits.