

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

dr WIKTOR WESOŁOWSKI
dr MAŁGORZATA KUCHARSKA
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS: 74-96-4

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

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

Streszczenie

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

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

chromatograficznym oznaczeniu otrzymanego eluatu. Metoda umożliwia oznaczanie bromoetanu w zakresie stężeń 10 ÷ 1500 µg/ml (1 ÷ 150 mg/m³) dla próbki powietrza o objętości 10 l. Granica oznaczalności (LOQ) metody wynosi 1,76 µg/ml.

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

Summary

A new procedure has been developed for the assay of ethyl bromide with gas chromatography with

mass detection (GC-MS). The method is based on the adsorption of ethyl bromide on petroleum

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.

charcoal and desorption with 10% acetone in toluene. The resulting solutions are analysed with GC-MS. The working range of this analytical method is from 10 to 1500 µg/ml (1 to 150 mg/m³ for a 10-L air

sample). Limit of quantification: 1.76 µg/ml. The developed method of determining ethyl bromide has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

WPROWADZENIE

Bromoetan (bromek etylu) jest bezbarwną, lotną, łatwopalną cieczą o eterycznym zapachu. Powstaje w reakcji: tritlenku siarki, etanu i bromku potasu, w temperaturze 300 ÷ 320 °C (Stenger 1978) oraz podczas destylacji mieszaniny: bromowodoru, etanolu i kwasu siarkowego (Merck... 1996). Bromoetan jest wykorzystywany w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym jako rozpuszczalnik oraz związek alkilujący w syntezie organicznej. W przeszłości był stosowany jako środek chłodzący w systemach chłodniczych, a w XIX w. jako środek znieczulający w anestezjologii (Stenger 1978; NIOSH 1981). Narażenie zawodowe na bromoetan może wystąpić głównie drogą inhalacyjną. Związek działa drażniąco na śluzówkę górnych dróg oddechowych i oczu, a także skórę; działa także depresyjnie na układ nerwowy. Stwierdzono toksyczne działanie bromoetanu na: wątrobę, nerki, układ krążenia i oddechowy (Grulewicz, Wiaderna 2004). Bromoetan jest substancją o działaniu mutagennym, zakwalifikowaną jako substancja prawdopodobnie rakotwórcza dla ludzi (ACGIH 1998).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi bromoetan został zaklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako substancja ciekła łatwopalna, kategoria zagrożenia 2. (Flam. Liq. 2.), rakotwórcza, kategoria zagrożenia 2. (Carc. 2.) i wykazu-

jąca toksyczność ostrą przy wdychaniu i po pokłnięciu, kategoria zagrożenia 4. (Acute Tox. 4.).

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) bromoetanu w powietrzu środowiska pracy wynosi 50 mg/m³, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 100 mg/m³ (DzU 2002, nr 217, poz.1833).

Bromoetan jest zwykle oznaczany z zastosowaniem kapilarnej chromatografii gazowej (NIOSH 1994; OSHA 1990). Wymienione metody są dostosowane jednak do oznaczania substancji o bardzo dużych stężeniach; dolna granica zwalidowanego zakresu jest dziesięciokrotnie większa od obowiązującej w Polsce wartości NDS. Celem badań było opracowanie metody umożliwiającej oznaczanie bromoetanu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 1 ÷ 150 mg/m³, czyli 1/50 ÷ 3 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482:2012. Punktem wyjścia 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 (Wesołowski 1998; Wesołowski, Kucharska 2007; Kucharska, Wesołowski 2007; 2008).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) oraz komorą nastrzykową typu *split/splitless*. Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek model G2614A (Agilent Technologies). Do sterowania procesem oznaczania i 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 µm. Kolumna ta zapewnia specyficzność oznaczania bromoetanu w obecności rozpuszczalnika i substancji współwystępujących.

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

Odczynniki, materiały i sprzęt pomocniczy

W badaniach stosowano jako wzorzec bromoetan (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

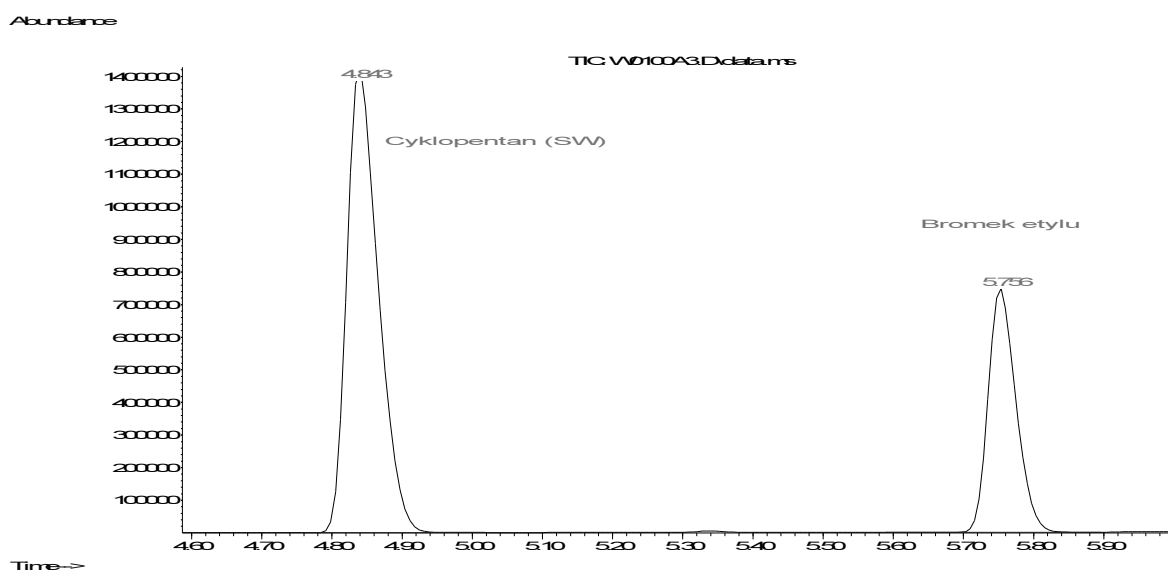
(SKC Inc., USA) i Petroleum Charcoal ORBO 33 (Supelco, Niemcy) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, mikrostrzykawki, naczynka kapslowane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania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

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

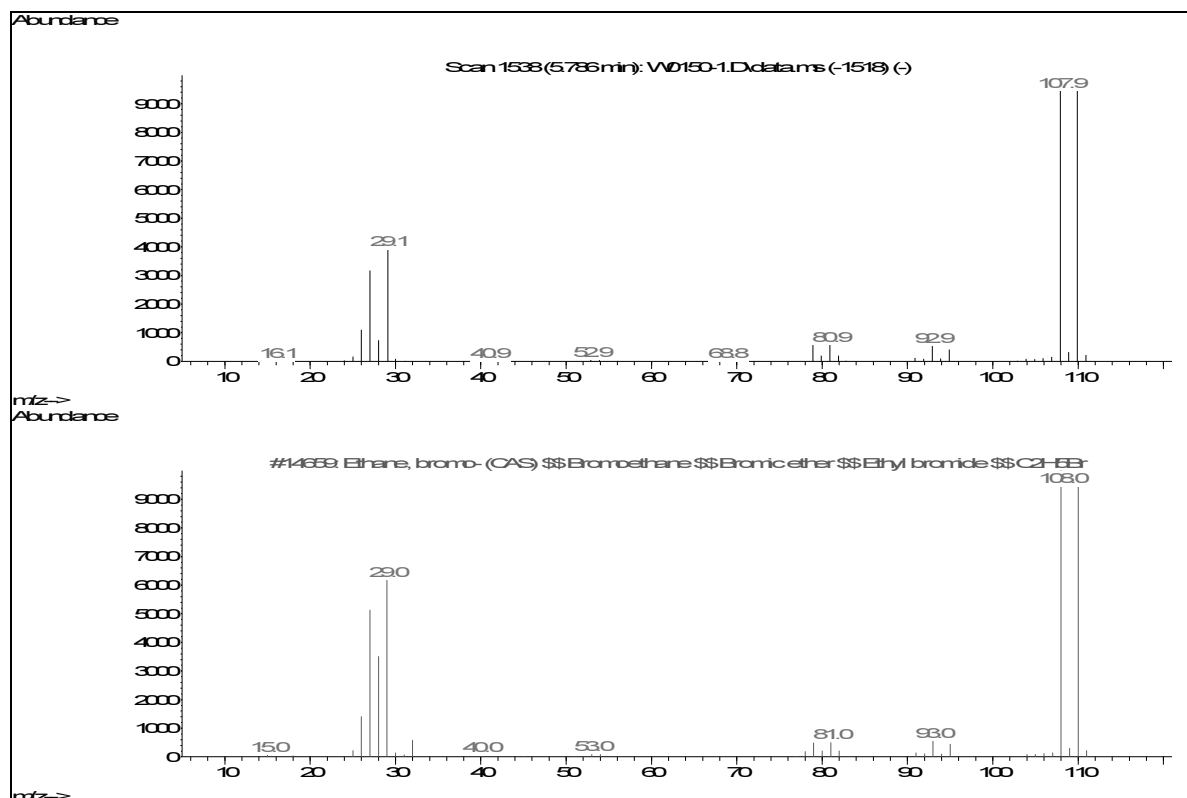
Warunki oznaczania chromatograficznego

Warunki rozdzielania chromatograficznego tak dobierano, by uzyskać pik bromoetanu oddzielony od pików: toluenu, acetonu i octanu etylu. Spodziewany efekt uzyskano, stosując kapilarną kolumnę polarną INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjo-

narnej 0,5 μm oraz detekcję mas. Ustalono warunki oznaczania chromatograficznego (podane w Załączniku w: Procedurze oznaczania). Objętość dozowanej do chromatografu próbki w badaniach wynosiła 1 μl . Chromatogram roztworu wzorcowego bromoetanu przedstawiono na rysunku 1., a widmo mas na rysunku 2.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego bromoetanu o stężeniu 100 $\mu\text{g/ml}$ wykonany na chromatografii gazowej z detektorem mas (GC/MS), gdzie: RT-5,76 – bromoetan, RT-4,84 – cyklopentan (standard wewnętrzny)



Rys. 2. Widmo mas piku substancji RT 5,79 (część górna) oraz widmo mas bromoetanu z biblioteki widm Wiley7 (część dolna)

Badanie sorpcji bromoetanu i warunków pobierania próbek powietrza

Przebadano kilka sorbentów (węgiel aktywny typu: Coconut Charcoal, Petroleum Charcoal) oraz kilka rozpuszczalników do desorpcji (toluen, izopropanol, aceton) w celu uzyskania jak najlepszej wydajności desorpcji. Dobre współczynniki desorpcji (około 90%) otrzymano po zastosowaniu węgla aktywnego typu: Coconut Charcoal, jak i Petroleum Charcoal oraz desorpcji toluenem. Współczynnik desorpcji wzrastał prawie do 100% po dodaniu do toluenu takiego polarnego rozpuszczalnika, jak aceton czy octan etylu. Ze względu na wyniki kolejnych etapów walidacji (wpływ ilości przepuszczonego powietrza na wymywanie badanej substancji), do dalszych badań zastosowano węgiel aktywny typu Petroleum Charcoal oraz desorpcję 10-procentowym roztworem acetonu w toluenie. Zrezygnowano z dodatku octanu etylu, ze względu na jego destrukcyjne działanie na komorę nastrzykową.

Przez standardowe rurki, zawierające w I sekcji 100 mg, a w II sekcji – 50 mg węgla aktywnego typu Coconut Charcoal, na które naniesiono 500 μ g bromoetanu (do I sekcji), przepuszczano znane objętości powietrza. Na podstawie otrzymanych wyników badań wykazano, że z tak przygotowanych rurek bromoetan jest wymywany w około 20% w wyniku przepuszczenia około 5 l powietrza. Badania powtórzono, przepuszczając znane objętości powietrza przez rurki, zawierające w I sekcji 300 mg, a w II sekcji 50 mg węgla aktywnego typu Petroleum Charcoal, na które naniesiono 500 μ g (do I sekcji) bromoetanu.

Oznaczano zawartość bromoetanu w I sekcji sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji bromoetanu po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 1. Pobranie założonej objętości powietrza (10 l) nie powoduje wymywania bromoetanu z sorbentu. Zwiększenie ilości pobranego powietrza do 15 l powoduje stratę ponad 10% badanej substancji. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że strumień o objętości 5 l/h umożliwia pobranie nie więcej niż 10 l powietrza.

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

Naniesiona ilość bromoetanu, 500 µg	Objętość przepuszczonego powietrza (American... 1998)			
	0	5	10	15
	powierzchnie pików			
I	138 23 6761	133 688 166	13 347 2174	120 299 676
II	132 361 603	136 332 837	138 113 900	121 049 932
III	140 624 730	125 754 575	133 888 597	116 472 459
IV	142 797 033	137 484 039	133 468 157	122 957 692
V	136 476 664	136 106 354	129 008 526	122 667 408
VI	133 225 453	140 846 454	134 672 654	120 784146
Średnia	137 287 041	135 035 404	133 770 668	120 705 219
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	4094 271	5109 662	2917 182	2329 360
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	2,98%	3,78%	2,18%	1,93%
Odzysk, %	100%	98,4%	97,4%	87,9%

Aby potwierdzić poprawność ustalonych warunków desorpcji bromoetanu, przeprowadzono badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. 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 10 mg/ml, aby po desorpcji za pomocą 1 ml rozpuszczalnika uzyskać stężenia odpowiednio: 50; 500; 1000 µg/ml. Naczynka kapslowano i zamknięte pozostawiano do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzano do naczynek po 1 ml rozpuszczalnika i analizowano chromatograficz-

nie, odczytując stężenia bromoetanu z krzywej wzorcowej. Jednocześnie wykonano oznaczanie roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie, odpowiednio: 5; 50 i 100 µl roztworu wzorcowego o stężeniu 10 mg/ml do naczynek i uzupełnieniu ich zawartości do 1 ml roztworem do desorpcji. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowany układ: pochłanianie na węglu typu Petroleum Charcoal i desorpcja za pomocą 10-procentowego roztworu acetonu w toluenie, zapewnia dobry odzysk pochłoniętego bromoetanu. Wyznaczony współczynnik desorpcji wynosi 99,5%.

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

Numer serii	Naniesiona ilość bromoetanu, µg			Średnia
	50	500	1000	
Roztwory badane	powierzchnia pików			
I	9360 225	76 533 168	237 221 280	
II	9138 832	76 288 069	229 295 520	
III	9227 544	72 591 923	236 918 282	
Średnia	9242 200	75 137 720	234 478 361	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	111 421,8	2208 128,2	4491 027,7	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	1,21%	2,94%	1,92%	2,02%
Roztwory porównawcze	powierzchnia pików			
I	9248 135	73 589 910	236 256 792	
II	9161 111	77 895 189	239 388 751	

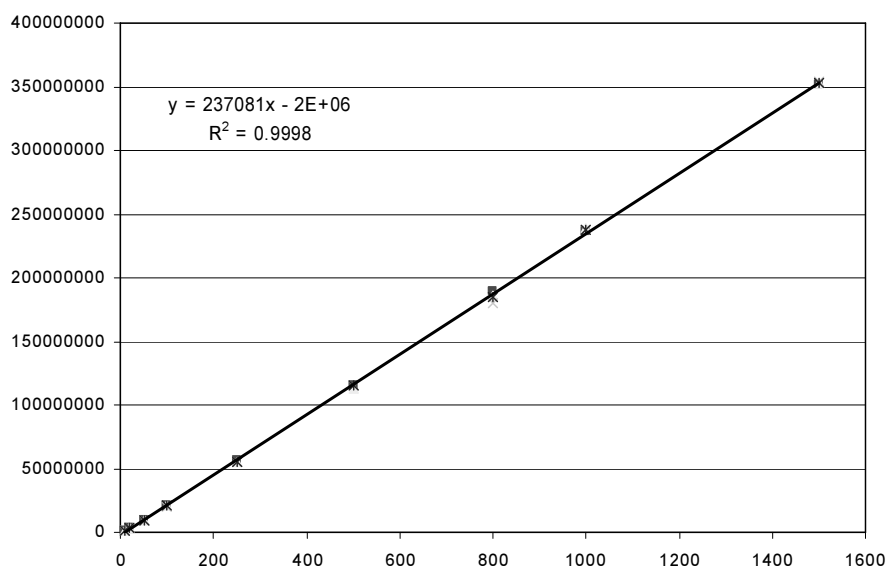
cd. tab. 2.

Numer serii	Naniesiona ilość bromoetanu, µg			Średnia
	50	500	1000	
Roztwory badane	powierzchnia pików			
III	9248 917	74 624 269	237 497 660	
Średnia	9219 388	75 369 789	2377 14 401	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	50 470,59	2247 377,86	1577 189	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	0,55%	2,98%	0,66%	1,40%
	100,2%	99,7%	98,6%	99,5%

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano przy użyciu roztworów wzorcowych bromoetanu w 10-procentowym roztworze acetonu w toluenie. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń: zakres pomiarowy $1 \div 150 \text{ mg/m}^3$, objętość powietrza pobranego do analizy 10 l, objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml. Zakres roztworów wzorcowych wynosił zatem: $10 \div 1500 \text{ µg/ml}$. Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, po dziewięć wzorców w każdej, które poddano

analizie chromatograficznej. Wstrzykiwano po 1 µl roztworów wzorcowych o malejących stężeniach. Do każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików według wskazań integratora i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 3.). Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania detektora w funkcji stężenia bromoetanu mają charakter liniowy (współczynnik korelacji *R* wynosi 1). Współczynnik zmienności 0,980% świadczy o dobrej powtarzalności.



Rys. 3. Krzywa wzorcową bromoetanu w zakresie $10 \div 1500 \text{ µg/ml}$

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 bromoetanu w rozpuszczalniku, tak by jego zawartość w rurce wynosiła 500 µg. Rurki umieszczano w części chłodzącej lodówki (temperatura około $+4 \text{ °C}$) i analizowano w kilku odstępach czasowych. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że pobrane próbki powietrza należy przechowywać w chłodzarni ($+4 \text{ °C}$) nie dłużej niż pięć dni, dłuższe

przechowywanie powoduje spadek wydajności odzysku pochłoniętego bromoetanu poniżej 90%. Roztwór wzorcowy podstawowy bromoetanu, przechowywany w chłodziarce w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez pięć dni, natomiast roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu analizy.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami określonymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012 oraz odpowiednimi wytycznymi w tym zakresie (Dobecki 2004). Celem określenia granic wykrywalności oznaczalności metody analizowano chromatograficznie dziesięć roztworów bromoetanu o stężeniu 10,0 µg/ml w 10-procentowym roztworze acetonu w toluenie. Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 0,528 i 1,760 µg/ml. Zakres roboczy metody wynosi $1 \div 150 \text{ mg/m}^3$,

uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się dużą wartością współczynnika korelacji ($R = 1$), który świadczy o liniowości wskazań detektora. Względna niepewność całkowita metody wynosi 11,02%.

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 bromoetanu od rozpuszczalnika: toluenu, acetonu, octanu etylu. Substancje te opuszczają kolumnę chromatografu za pikem bromku etylu. Dodatkowo specyficzność zapewnia rejestrowanie sygnału za pomocą selektywnego monitorowania jonów (SIM), zarówno dla standardu wewnętrznego, jak i substancji oznaczanej. Wybrane jony z widma mas bromoetanu (29,0; 108,0; 110,0 Da) nie występują w widmach substancji współwystępujących.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania doświadczalne pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania bromoetanu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją mas w zakresie stężeń $1 \div 150 \text{ mg/m}^3$. Rurki pochłaniające zawierające węgiel aktywny typu Petroleum Charcoal zapewniają ilościowe wyodrębnienie bromoetanu z badanego powietrza. Najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji bromoetanu z węgla aktywnego jest 10-procentowy roztwór acetonu w toluenie. Opracowana metoda umożliwia oznaczanie bromoetanu na

poziomie 1/50 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 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 i oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

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

PIŚMIENNICTWO

American Conference Governmental Industrial Hygienists (1998) Documentation of the threshold limit values. Ed.6. Cincinnati.

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

Gralewicz S., Wiaderna D. (2004) Bromoetan. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. PiMOŚP 1(39), 5–18.

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

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

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1981). Occupational Safety and Health Administration: Occupational Health Guidelines For Chemicals Hazards. Guideline for ethyl bromide, 1–4. DHHS (NIOSH) Pub. No. 81-123. U.S. Government Printing Office, Washington, DC.

NTP, National Toxicology Program (1988). Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of bromoethane. NTP/NIH Pub. No. 89 – 2818. NTP, Research Triangle Park, NC.

NIOSH (1994) Method 1011. Ethyl bromide. NIOSH Manual of analytical methods. 4th ed. Methods A-Z & Supplements. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Aug.

Merck Index (1996) 12-th edition published by Merck Research Laboratories. Division of Merck and Co., 643–644.

OSHA (1990) Method #07. Organic Vapors. OSHA Analytical methods manual. 2nd ed. January, U.S.

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

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz.1833.

Stenger V. (1978) Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. New York, Wiley&Sons, 3rd ed., vol. 4, 253.

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

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

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

1. Zakres stosowania procedury

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń par bromoetanu (nr CAS: 74-96-4) 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 bromoetan.

Najmniejsze stężenie bromoetanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie na GC-MSD, wynosi 1 mg/m^3 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 bromoetanu 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 należy wykonywać w odzieży ochronnej i w rękawicach gumowych. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach, a następnie przekazywać je do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Bromoetan

Stosować według punktu 4.

5.2. Aceton

Stosować według punktu 4.

5.3. Toluen

Stosować według punktu 4.

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 bromoetanu

Zważyć kolbę pomiarową o pojemności 10 ml, następnie dodać około 100 mg bromoetanu (68 μl wzorca), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie bromoetanu w roztworze.

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

5.7. Roztwory wzorcowe robocze bromoetanu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziewięciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) wg punktu 5.6. 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

bromoetanu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 10; 20; 50; 100; 250; 500; 800; 1000; 1500, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $1 \div 150 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory wg punktu 5.7. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.8. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny typu Petroleum Charcoal ORBO33 (Supelco). Proponowany sorbent jest gotowy do użytku. Do każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według 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 bromoetanu od toluenu, acetonu oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. polarną kolumnę o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,5 μm .

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 5.8. i 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 kap-

turkami 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 5.8., umieścić na nim przegródkę, 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, następnie rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez pięć dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

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

a) parametry pracy kolumny INNOWAX:

- temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury (I) 5 °C/min
 - temperatura izotermi pośredniej 70 °C
 - czas izotermi pośredniej 0 min
 - szybkość przyrostu temperatury (II) 25 °C/min
 - izoterma końcowa 170 °C
 - czas izotermi końcowej 3 min

- ciśnienie
 - regulowane automatycznie
 - w trybie stałego przepływu 25 cm/sek,
- b) parametry dozownika typu *split/splitless*:
 - objętość dozowanej cieczy 1 μ l
 - 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 cyklopentanu (standard wew.) 41,0; 42,0; 55,0; 70,0 Da
 - napięcie powielacza jonów w trybie SIM „autotune” + 400 V.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 μ l lub automatycznym dozownikiem wprowadzić do chromatografu po 1 μ l roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.7.

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 bromoetanu 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 wg 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 strzykawki 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 μ l roztworu znad dłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość bromoetanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości substancji 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 wg punktu 6.5. wsypać po 300 mg sorbentu wg punktu 5.8. i dodać mikrostrzykawką po 50 μ l roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.6. Zawarta w tej objętości ilość bromoetanu 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 oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 50 μ l roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.6. do naczynek i uzupełnieniu ich zawartości do 1 ml roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. Współczynnik desorpcji bromoetanu (*d*) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

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

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

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

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji bromoetanu (\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 bromoetanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 1000}{V \cdot n},$$

w którym:

m_1 – masa bromoetanu w roztworze z nadłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa bromoetanu w roztworze z nadkrótszej 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 według 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 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 10 ÷ 1500 $\mu\text{g/ml}$; 1 ÷ 150 mg/m^3
(dla próbki powietrza 10 l)

- granica wykrywalności, LOD 0,528 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, LOQ 1,760 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r 0,999
- całkowita precyzja badania, V_c 5,26 %
- względna niepewność całkowita metody 11,02%.