

1,1-Dichloroeten

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy metodą chromatografii gazowej¹

1,1-Dichloroethene

Determining 1,1-dichloroethene acrylate in workplace air with gas chromatography

inż. AGNIESZKA WOŹNICA
e-mail: agwoz@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Słowa kluczowe: 1,1-dichloroeten, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 1,1-dichloroethene, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Streszczenie

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania 1,1-dichloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej.

Metoda polega na: adsorpcji 1,1-dichloroetenu na węglu aktywnym, desorpcji oznaczanej substancji disiarczkiem węgla i analizie chromato-

graficznej otrzymanego roztworu.

Metoda umożliwia oznaczanie 1,1-dichloroetenu w zakresie stężeń $0,8 \div 16,0$ mg/m³. Granica oznaczalności (LOQ) metody wynosi 11,1 µg/m³. Opracowaną metodę oznaczania 1,1-dichloroetenu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

¹ Publikacja opracowana 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.

Summary

A new procedure has been developed for determining 1,1-dichloroethene with gas chromatography with a flame ionisation detector. This method is based on the adsorption of 1,1-dichloroethene on active charcoal, desorption with carbon disulfide and chromatographic analysis

of the obtained solution. The working range is 0.8 to 16.0 mg/m³ for a 12-L air sample. Limit of quantification: 11.1 µg/m³. The developed method of determining 1,1-dichloroethene has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

WPROWADZENIE

1,1-Dichloroeten jest bezbarwną cieczą o słodkawym zapachu. Dobrze rozpuszcza się w: disiarczku węgla, etanolu, acetonie, benzenie oraz tetrachloru węgla, eterze dietylowym i chloroformie. Jest substancją łatwopalną i reaktywną, natomiast w obecności tlenu tworzy nadtlarki, które mają własności wybuchowe. Gwałtownie reaguje ze środkami utleniającymi.

1,1-Dichloroeten jest to substancja szkodliwa i drażniąca, działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy. Wchłania się do organizmu głównie przez układ oddechowy. Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi 1,1-dichloroeten został sklasyfikowany (rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r.) jako substancja: ciekła łatwopalna (kategoria zagrożenia 1., H 224), toksyczna ostra – wdychanie (kategoria zagrożenia 4., H 332) oraz rakotwórcza (kategoria zagrożenia 2., H 351).

W przypadku zatrucia ostrego pary 1,1-dichloroetenu wywołują łzawienie oczu, natomiast stężenie około 100 mg/m³ może wywołać objawy podobne do upojenia alkoholowego. Większe stężenia 1,1-dichloroetenu nasilają senność i może nawet dojść do utraty przytomności. Mogą również wystąpić zaburzenia rytmu serca. Długotrwałe narażenie na duże stężenie może wywołać zmiany w wątrobie i nerkach (CHEMPYL 2013).

1,1-Dichloroeten może być otrzymywany w wyniku reakcji acetyleny z chlorem w obecności tetrachloroetenu i chlorku żelaza(III) lub 1,1,2-trichloroetanu z alkali.

Pod wpływem światła 1,1-dichloroeten łatwo polimeryzuje, co ma zastosowanie w otrzymywaniu takich kopolimerów, jak: geon (z chlorkiem winylu), velol (z chlorkiem winylu) i saran (z chlorkiem winylu lub acetonitrylem). 1,1-Dichloroeten ma zastosowanie jako kopolimer do produkcji: termoplastycznych tworzyw sztucznych, sztucznych włosów, włókien odzieży ochronnej, lakierów oraz środków wiążących substancje zmniejszające palność wykładzin podłogowych. Światowa produkcja 1,1-dichloroetenu w 2003 r. wynosiła około 18 milionów ton. Szacuje się, że liczba pracowników zatrudnionych w warunkach narażenia na 1,1-dichloroeten w Polsce wynosi około kilkuset osób (Ligocka i in. 2013).

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował zmianę dla 1,1-dichloroetenu wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) z 12,5 na 8 mg/m³ (Ligocka i in. 2013; Rozporządzenie... 2002). Konieczne było więc opracowanie takiej metody oznaczania tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi laboratoriom środowiskowym przeprowadzanie pomiarów stężeń tej substancji w celu oceny narażenia zawodowego.

W dostępnym piśmiennictwie znaleziono metody oznaczania 1,1-dichloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy. W NIOSH i OSHA (NIOSH 1994; OSHA 1980) opracowano metody oznaczania 1,1-dichloroetenu polegające na adsorpcji par 1,1-dichloroetenu na węglu ak-

tywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i oznaczeniu metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Zakres stosowalności metody NIOSH wynosi $7,6 \div 10 \text{ mg/m}^3$, natomiast metody OSHA $2 \div 8 \text{ mg/m}^3$.

Metoda opisana w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” (Majej 1997) oraz w polskiej normie PN-Z-04270:2000P polega na: adsorpcji par 1,1-dichloroetenu i 1,2-dichloroetenu (formy *cis*- i *trans*-) na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu. Zakres oznaczania metody wynosi $8 \div 80 \text{ mg/m}^3$, co uniemożliwia jej zastosowanie wobec nowych wymagań normy europejskiej (PN-EN 482:2012E).

W kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” opisano również metodę

polegającą na adsorpcji chlorowanych węglowodorów alifatycznych, w tym 1,1-dichloroetenu na złożu węgla aktywnego w próbniku pasywnym (Kalina 2000). Po ekspozycji próbki substancję desorbuje się z węgla aktywnego disiarczkiem węgla i oznacza metodą chromatografii gazowej. Najmniejsze stężenie 1,1-dichloroetenu, jakie można oznaczyć tą metodą przy czasie pobierania próbki 30 min, wynosi $0,3 \text{ mg/m}^3$. W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono informacji na temat oznaczalności przy 8-godzinnym czasie pobierania próbki.

Celem badań było opracowanie metody oznaczania 1,1-dichloroetenu, która umożliwi oznaczanie jej stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS, tj. od $0,8 \div 16 \text{ mg/m}^3$, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482:2012E.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard (Hewlett Packard, USA) seria 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Próbki wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek model HP 18596C (Hewlett Packard, USA). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Do rozdzielania chromatograficznego mieszanin substancji współwystępujących z 1,1-dichloroetenem zastosowano kolumnę kapilarną HP-1 o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,52 μm (Perlan Technologies, USA).

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

desorpcji analitu z rurek pochłaniających stosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JW Electronic, Polska).

Przy odważaniu wzorców stosowano wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, NY, USA).

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano 1,1-dichloroeten jako wzorzec (Merck, Niemcy) oraz disiarczki węgla jako rozpuszczalniki do desorpcji (Sigma-Aldrich, Niemcy). Do badań stosowano odczynniki o czystości cz.d.a. Ponadto używano rurek adsorpcyjnych z węglem aktywnym – o warstwach 200/50 mg (Zakład Usługowo-Produkcyjny „Analityk”, Polska) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, pipety, naczynka do desorpcji stożkowej o pojemności

około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania.

W celu optymalizacji sposobu pobierania i desorpcji próbek powietrza zawierających

1,1-dichloroeten oraz zwalidowania metody analitycznej przygotowano roztwory o stężeniach: 0,96 i 19,2 mg/ml, przez odważenie odpowiedniej ilości 1,1-dichloroetenu i rozpuszczenie go w disiarczku węgla.

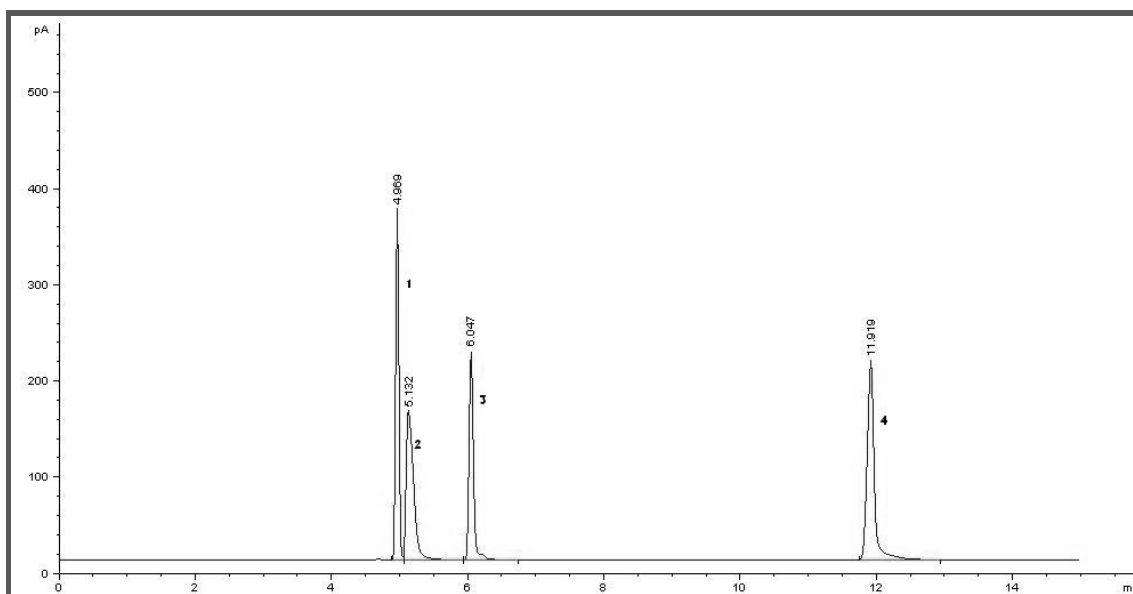
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

Korzystając z danych piśmiennictwa, przeprowadzono wstępne badania metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną, stosując kolumnę HP-1 o długości 50 m. Do wyznaczenia współczynnika desorpcji zastosowano węgiel aktywny jako sorbent i disiarek węgla jako rozpuszczalnik (PN-Z-04270:2000P).

W wyniku desorpcji statycznej uzyskano średni współczynnik desorpcji – 95% oraz współczynnik zmienności – 3,4%. Do dalszych badań zastosowano węgiel aktywny jako sorbent i disiarek węgla jako desorbent. Taki wybór podjęto na podstawie wyni-

ków badań uzyskanych z przeprowadzonej desorpcji statycznej, a także dlatego, że w ustalonych warunkach oznaczania chromatograficznego disiarek węgla nie przeszkadza oznaczeniu 1,1-dichloroetenu (rys. 1). Ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego dla 1,1-dichloroetenu: kolumna kapilarna HP-1 o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,52 μm ; temperatura dozownika 70 °C; temperatura kolumny 50 °C; temperatura detektora 210 °C; strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,3 ml/min; strumień objętości wodoru 45 ml/min; strumień objętości powietrza 400 ml/min; dzielnik próbki 40 :1. Objętość wprowadzonej do chromatografu próbki w badaniach wynosiła 2 μl .



Rys. 1. Chromatogram roztworu 1,1-dichloroetenu i substancji współwystępujących. Kolumna HP-1, detektor FID: 1 – 1,1-dichloroeten, 2 – disiarek węgla, 3 – 1,1,2-dichloroeten, 4 – 1,1,2-trichloroetan

Badania sorpcji 1,1-dichloroetenu

Przeprowadzono badania w celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza. Podczas tych badań sprawdzono możliwość zastosowania rurki z węglem aktywnym do pochłaniania 1,1-dichloroetenu oraz disiarczku węgla jako rozpuszczalnika do desorpcji. Do rurek wypełnionych węglem aktywnym wprowadzano strzykawką kolejno po 5 i 10 μ l roztworu 1,1-dichloroetenu w disiarczku węgla o stężeniu 96 mg/ml i przepuszczano 12 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 oraz 6 l/h. Po zakończeniu pochłaniania przeprowadzono desorpcję z dłuższej warstwy węgla i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Do desorpcji stosowano 1 ml disiarczku węgla. Po 30 min desorpcji wykonano oznaczanie badanego związku w uzyskanych roztworach, w ustalonych wcześniej warunkach. Przykładowe wyniki badań adsorpcji 1,1-dichloroetenu na

węgla aktywnym podano w tabeli 1.

Rurka wypełniona węglem aktywnym o warstwach 200/50 mg okazała się odpowiednim próbnikiem, ponieważ w II warstwie węgla aktywnego nie wykryto obecności 1,1-dichloroetenu.

Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono następujący sposób pobierania próbek powietrza zawierającego 1,1-dichloroeten: przez rurkę adsorpcyjną zawierającą dwie warstwy węgla aktywnego (200/50 mg) przepuszcza się 12 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/h. Taki sposób postępowania umożliwił pobranie jednej próbki powietrza przez 6 h w strefie oddychania pracownika, a więc zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej zawartymi w normie PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004P. W przypadku konieczności pobrania więcej niż jednej próbki powietrza, strumień objętości powietrza nie powinien być większy niż 6 l/h.

Tabela 1.

Przykładowe wyniki adsorpcji 1,1-dichloroetenu na węglem aktywnym

Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Przybliżone stężenie substancji, mg/m ³	Powierzchnia pików 1,1-dichloroetenu w roztworach po desorpcji (wg wskazań oprogramowania Chemstation)		Zawartość substancji osadzonej w II warstwie (procent ilości oznaczonej w I warstwie)
		I warstwa	II warstwa	
2	8	18,0	–	–
2	16	31,9	–	–
6	8	17,7	–	–
6	16	31,6	–	–

Kalibracja i precyzja

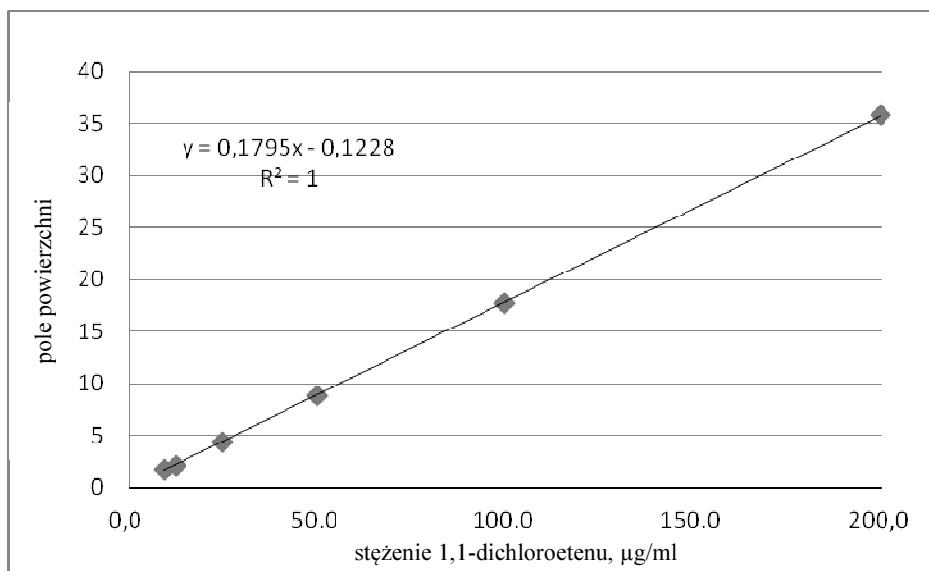
Do oznaczania kalibracyjnego użyto roztworów wzorcowych 1,1-dichloroetenu w roztworze disiarczku węgla. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń: zakres pomiarowy 0,8 ÷ 16 mg/m³, objętość powietrza pobranego do analizy 12 l, objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml.

Zakres roztworów wzorcowych wynosił 9,6 ÷ 0,192 μ g/ml.

Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Wstrzykiwano po 2 μ l roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików, wykorzystując oprogra-

mowanie ChemStation i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 2. Współczynnik nachylenia „b”

krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 0,18. Liniowość krzywej wzorcowej jest charakteryzowana wartością współczynnika korelacji. Współczynnik korelacji R wynosi 1.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 1,1-dichloroetenu (kolumna HP-1, detektor FID)

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór podstawowy o stężeniu 1 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 10 ml po: 0,1 ml (I seria); 0,25 ml (II seria); 1,0 ml (III seria) roztworu podstawowego i dopełnienie rozpuszczalnikiem do kreski – 1 ml tak przygotowanych roztworów zawierał kolejno: 0,01; 0,025 i 0,1 mg związku. Wykonano

pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w takich samych warunkach, jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 4,17; 3,07 i 4,39%. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Precyzja oznaczeń kalibracyjnych 1,1-dichloroetenu

Roztwór o stężeniu 10 µg/ml – I seria		Roztwór o stężeniu 25 µg/ml – II seria		Roztwór o stężeniu 100 µg/ml – III seria	
powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni
1,7	1,75	4,2	4,20	17,8	17,95
1,8		4,2		18,1	
1,7	1,70	4,0	4,05	17,6	17,40
1,7		4,1		17,2	
1,8	1,80	4,1	4,15	17,5	17,55
1,8		4,2		17,6	

cd. tab. 2.

Roztwór o stężeniu 10 µg/ml – I seria		Roztwór o stężeniu 25 µg/ml – II seria		Roztwór o stężeniu 100 µg/ml – III seria	
powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni
1,7	1,70	4,4	4,40	18,3	18,15
1,7		4,4		18,0	
1,7	1,70	4,4	4,40	16,5	16,70
1,7		4,4		16,9	
1,6	1,60	4,3	4,30	15,8	15,80
1,6		4,3		15,8	
1,6	1,60	4,2	4,20	17,4	17,15
1,6		4,2		16,9	
1,6	1,60	4,1	4,15	17,8	17,80
1,6		4,2		17,8	
Średnia powierzchnia pików	1,68	Średnia powierzchnia pików	4,23	Średnia powierzchnia pików	17,31
Odchylenie standardowe, S	0,07	Odchylenie standardowe, S	0,13	Odchylenie standardowe, S	0,76
Współczynnik zmienności, v_1 , %	4,17	Współczynnik zmienności, v_2 , %	3,07	Współczynnik zmienności, v_3 , %	4,39
Średnia precyzja			–		
Średni współczynnik zmienności dla zakresu v zakresu, %			3,92		
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności v_c , %			6,35		

Badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego

Aby potwierdzić poprawność ustalonych warunków desorpcji 1,1-dichloroetenu, przeprowadzono badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. W tym celu wykonano trzy serie następujących badań – w trakcie pobierania powietrza do sześciu rurek adsorpcyjnych na 200 mg warstwę węgla aktywnego nanoszono: 1; 10 i 15 µl (łącznie 18 rurek) roztworu 1,1-dichloroetenu o stężeniu 9,6 mg/ml, co odpowiadało zawartości: 9,6; 96 i 144 µg

1,1-dichloroetenu. Przez rurki przepuszczano 12 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 2 l/h. Następnie przeprowadzono desorpcję 1,1-dichloroetenu 1 ml disiarczku węgla z dłuższej warstwy węgla aktywnego oraz oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Po 30 min desorpcji wykonano oznaczenie badanego związku w uzyskanych roztworach. W drugiej kontrolnej warstwie węgla nie stwierdzono obecności 1,1-dichloroetenu. Średni współczynnik desorpcji wynosi 0,97. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

Wydajność desorpcji 1,1-dichloroetenu z węgla aktywnego disiarczkiem węgla

1,1-Dichloroeten – 9,6 µg					1,1-Dichloroeten – 96 µg					1,1-Dichloroeten – 144 µg				
Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}
1	1,7 1,8	1,8	0,97		14,5 15,2	14,9		0,98		21,5 21,7	21,6		0,90	
2	1,7 1,8	1,8	0,97	0,97	13,9 14,1	14,0	15,10	0,93	1,00	22,2 22,4	22,3	24,00	0,93	0,94
3	1,8 1,7	1,8	0,97		15,7 15,6	15,7		1,04		23,3 23,5	23,4		0,98	

cd. tab. 3.

1,1-Dichloroeten – 9,6 µg					1,1-Dichloroeten – 96 µg					1,1-Dichloroeten – 144 µg				
Powierzchnia pików z rozтворów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z rozтворów po desorpcji P_i	Średnia powierzchnia pików z rozтворów porównawczych P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}	Powierzchnia pików z rozтворów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z rozтворów po desorpcji P_i	Średnia powierzchnia pików z rozтворów porównawczych P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}	Powierzchnia pików z rozтворów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z rozтворów po desorpcji P_i	Średnia powierzchnia pików z rozтворów porównawczych P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}
4	1,7 1,7	1,7	0,94		15,5 15,4	15,5		1,02		21,6 21,7	21,7		0,90	
5	1,8 1,8	1,8	1,00		15,1 15,1	15,1		1,00		21,1 21,7	21,4		0,89	
6	1,7 1,7	1,7	0,94		15,5 15,5	15,5		1,03		24,5 24,5	24,5		1,02	
Średnia powierzchnia pików			1,7		Średnia powierzchnia pików			15,1		Średnia powierzchnia pików			22,5	
Odchylenie standardowe, S			0,1		Odchylenie standardowe, S			0,6		Odchylenie standardowe, S			1,2	
Współczynnik zmienności v , %			2,87		Współczynnik zmienności v , %			3,98		Współczynnik zmienności v , %			5,25	

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012E.

Wyznaczono parametry walidacyjne: zakres pomiarowy metody wynosi od 1/10 do 2 wartości NDS, uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się dużą wartością współczynnika korelacji ($R = 1$), który świadczy o liniowości wska-

zań detektora chromatografu gazowego.

Wyznaczono: granice wykrywalności i oznaczalności, współczynniki desorpcji 1,1-dichloroetenu z węgla aktywnego na trzech poziomach stężeń, całkowitą precyzję i względną niepewność całkowitą metody. Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania. Dane walidacyjne, uzyskane na podstawie wyników przeprowadzonych badań, przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4.

Dane walidacyjne metody

Zakres pomiarowy: 9,6 ÷ 192 µg/ml (0,8 ÷ 16 mg/m ³ dla próbki powietrza 12 l)	
Granica wykrywalności (LOD)	0,044 µg/ml (3,67 µg/m ³)
Granica oznaczalności (LOQ)	0,133 µg/ml (11,1 µg/m ³)
Współczynnik korelacji, R	1
Całkowita precyzja badania	6,35%
Względna niepewność całkowita	13,67%

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania doświadczalne pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania 1,1-dichloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,8 ÷ 16 mg/m³ metodą chromatografii gazowej z detektorem FID. Zastosowana kolumna kapilarna HP-1 o długości 50 m i

średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,52 µm w temperaturze 50 °C umożliwia selektywne oznaczanie 1,1-dichloroetenu w obecności: disiarczku węgla, 1,1,2-trichloroetanu i 1,1,2-dichloroetenu. Rurki pochłaniające zawierające węgiel aktywny zapewniają ilo-

ściowe wyodrębnienie 1,1-dichloroetenu z badanego powietrza. Disiarczek węgla jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji 1,1-dichloroetenu z węgla aktywnego.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie 1,1-dichloroetenu na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i może być wykorzystana przez laboratoria higieny pracy oraz stacje sanitarno-epidemiologiczne

do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia pracowników, a także oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano dokładną procedurę oznaczania 1,1-dichloroetenu w powietrzu stanowiskach pracy, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

CHEMPYŁ (2013) Warszawa, CIOP.

Kalina A. (2000) Chlorowane węglowodory alifatyczne – metoda oznaczania z zastosowaniem próbników pasywnych. *PiMOŚP* 3(25), 54–64.

Ligocka D., Janowska A., Czerczak S. (2012) 1,1-Dichloroeten. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. *PiMOŚP* 3(77), 5–24.

Madej M. (1997) Dichloroetylen. *PiMOŚP* z. 16, 71–75.

NIOSH (1994) National Institute for Occupational Safety and Health (1987) Vinylidene chloride. Method nr 1015. Washington, U.S. Government Printing Office. Manual of analytical methods (NMAM), Fourth edition 8/15/94.

OSHA (1980) Index of sampling & analytical methods. Vinylidene Chloride. Method: OSHA 19 [http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/toc_t.html].

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

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004P: Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

PN-Z-04270:2000P: Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie 1,1-dichloroetyleny, cis 1,2-dichloroetyleny i trans 1,2-dichloroetyleny na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29.11.2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833 ze zm.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r., L 353.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1,1-DICHLOROETENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 1,1-dichloroetenu (nr CAS: 75-35-4) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,1-dichloroetenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,8 mg/m³.

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 1,1-dichloroetenu na: węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

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

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

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się unieszkodliwianiem.

4.1. 1,1-Dichloroeten

4.2. Disiarczek węgla

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,1-dichloroetenu

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć 9,6 mg 1,1-dichloroetenu według punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla według punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,96 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość 1,1-dichloroetenu w 1 ml roztworu.

4.4. Roztwory wzorcowe robocze 1,1-dichloroetenu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 4.3., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla według punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość 1,1-dichloroetenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 9,6; 12; 24; 48; 96 i 192 mg.

4.5. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml odważyć 19,2 mg 1,1-dichloroetenu według punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla według punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 19,2 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość 1,1-dichloroetenu w 1 ml roztworu.

4.6. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

5.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdzielenie 1,1-dichloroetenu od disiarczku węgla oraz innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną HP-1 o długości 50 m, o średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,52 µm.

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności $5 \div 1000$ µl.

5.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobieranie roztworu bez otwierania naczyniek.

5.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości według punktu 6.

5.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (200 i 50 mg) rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

Każdą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 10., ustalając współczynnik desorpcji dla 1,1-dichloroetenu.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą według punktu 5.6. prze-

puścić do 12 l badanego powietrza ze strumieniem objętości 2 l/h.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 1,1-dichloroetenu od disiarczku węgla oraz innych substancji jednocześnie występujących w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach według punktu 5.2. przykładowe warunki wykonania oznaczenia są następujące:

- temperatura dozownika 70 °C
- temperatura kolumny 50 °C
- temperatura detektora 210 °C
- strumień objętości helu przez kolumnę 1,3 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- dzielnik próbki 40 :1.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć strzykawką według punktu 5.3. po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 4.4. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia strzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzanym roztworem. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 1,1-dichloroetenu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesyłać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek według punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką według punktu 5.3. po 1 ml desorbentu według punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 2 μ l roztworu z nad dłuższej warstwy sorbentu i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,1-dichloroetenu według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczenie 1,1-dichloroetenu w roztworze z nad krótszej warstwy sorbentu. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 5.4. przesyłać dłuższą (200 mg) warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej według punktu 5.6. Następnie dodać po 1 μ l roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji według punktu 4.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie

dodać strzykawką według punktu 5.3. po 1 ml disiarczku węgla według punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczenie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml disiarczku węgla według punktu 4.2. po 2 μ l roztworu według punktu 4.5. Oznaczenie badanej substancji wykonać według punktu 9.

Współczynnik desorpcji dla 1,1-dichloroetenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików 1,1-dichloroetenu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,1-dichloroetenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików 1,1-dichloroetenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 1,1-dichloroetenu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii węgla.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,1-dichloroetenu (X) w badanym powietrzu obliczyć na podstawie wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

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

w którym:

m_1 – masa 1,1-dichloroetenu w roztworze z nad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa 1,1-dichloroetenu w roztworze
znad krótszej warstwy sorbentu odczytana
z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
 V – objętość przepuszczonego powietrza
przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika de-
sorpcji wyznaczonego zgodnie z punktem
10.