

Tetrahydrofuran

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy metodą chromatografii gazowej¹

Tetrahydrofuran

Determination in workplace air with gas chromatography

dr inż. ANNA JEŻEWSKA

e-mail: anjez@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa

ul. Czerniakowska 16

Numer CAS 109-99-9

Słowa kluczowe: tetrahydrofuran, metoda analityczna, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: tetrahydrofuran, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

Streszczenie

Tetrahydrofuran (THF) jest bezbarwną, wysoce łatwopalną cieczą o zapachu przypominającym eter. W przemyśle jest stosowany jako rozpuszczalnik: żywic, tworzyw sztucznych i elastomerów oraz jako klej do łączenia części z tworzyw sztucznych. Tetrahydrofuran może wnikać do organizmu przez układ oddechowy i pokarmowy, a także przez skórę. Jest substancją drażniącą, w dużych stężeniach działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy.

Celem pracy była nowelizacja normy PN-Z-04230-02:1993 wycofanej z polskiego zbioru

norm oraz przeprowadzenie walidacji metody oznaczania stężeń tetrahydrofuranu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie $1/10 \div 2$ wartości NDS zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), wyposażony w kolumnę kapilarną HP-INNOWAX (60 m x 0,25 mm, 0,15 μ m).

Metoda polega na: adsorpcji par tetrahydrofuranu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy (nr zadania I.Z.03).

roztworu.

Zastosowanie do analizy kolumny HP-INNOWAX pozwala na selektywne oznaczenie tetrahydrofuranu w obecności innych rozpuszczalników. Średnia wydajność desorpcji tetrahydrofuranu z węgla aktywnego wyniosła 104%. Uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się wysoką wartością współczynnika korelacji ($R^2 = 0,9998$), który świadczy o liniowości wskazań detektora FID w zakresie stężeń $0,075 \div 1,5$ mg/ml, co odpowiada zakresowi $15 \div 300$ mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 5 l. Granica wykrywalności (LOD) tej metody wynosi 0,18 µg/ml, a granica

oznaczalności (LOQ) – 0,55 µg/ml.

Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczanie tetrahydrofuranu w powietrzu na stanowiskach pracy (w obecności innych rozpuszczalników) w zakresie stężeń od 15 mg/m³ (1/10 wartości NDS). Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowana metoda oznaczania tetrahydrofuranu została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Tetrahydrofuran (THF) is a colorless and highly flammable liquid with an ether-like odor. It is used in industry as a solvent for a variety of resins, plastics and elastomers, and as an adhesive for joining plastic parts.

Occupational exposure to THF vapors can occur through inhalation, absorption through the skin or ingestion.

The aim of this study was to amend PN-Z-04230-02:1993 withdrawn from Polish standards and validate method for determining concentrations of THF in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard PN-EN 482.

The study was performed using a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a capillary column HP-INNOWAX (60 m × 0.25 mm × 0.15 µm).

This method is based on the adsorption of tetrahydrofuran vapors on activated charcoal, desorption with carbon disulfide and GC-FID

analysis. The average desorption efficiency of THF from activated charcoal was 104%. The use of HP-INNOWAX column enabled selective determination of THF in a presence of other solvents. The measurement range was 15 – 300 mg/m³ for a 5-L air sample. The limit of detection is 0.18 µg/ml and the limit of quantification is 0.55 µg/ml.

The analytical method described in this paper enables selective determination of THF in workplace air in the presence of other solvents at concentrations from 15 mg/m³ (1/10 MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in EN 482. The method can be used for assessing occupational exposure to THF and associated risk to workers' health.

The developed method of determining THF has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

WPROWADZENIE

Tetrahydrofuran (THF) jest bezbarwną, wysoce łatwopalną cieczą o zapachu, przypominającym eter. Tetrahydrofuran jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem wielu organicznych substancji chemicznych. Z wodą miesza się w każdych proporcjach. Pary tetrahydrofuranu są cięższe od powietrza i tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem. Tetrahydrofuran pod wpływem światła i powietrza może tworzyć wybuchowe nadtlenki (CHEMPYL 2015; GESTIS 2015; Szymańska, Bruchajzer 2004).

Tetrahydrofuran jest substancją wielkotona-

żową, otrzymywaną przemysłowo z butan-1,4-diolu. Reakcja zachodzi w wysokiej temperaturze, w obecności kwasu fosforowego (Hunter i in. 2006; Ingram i in. 2013).

Tetrahydrofuran jest stosowany do produkcji żywic poliuretanowych i włókien elastycznych na rozciągliwych tkaninach (spandex). Jest składnikiem klejów do klejenia materiałów wykonanych z poli(chloroku winylu), np. rur ciśnieniowych (gazowych i wodociągowych), rurowych kanałów kablowych, rynien dachowych itp. (klej Tangit Spezial PCW-U

prod. Henkel, Niemcy; VODARO, 15010-VO prod. CHEMISTK S.J., Polska; klej agresywny do miękkiego PCW, prod. Zakłady Chemiczne „Anser”, Polska; M-BOND 610 ADHESIVE prod. VISHAY MEASUREMENTS GROUP GMBH, Niemcy).

Tetrahydrofuran jest także składnikiem preparatów odłuszczeniowych, np. do odłuszczenia metalowych części lub usuwania plam z takich substancji oleistych, jak: olej silnikowy, asfalt, smoła z nawierzchni wykonanych z kostki brukowej i betonu („Śnieżka” – zmywacz prod. Fabryka Farb i Lakierów „Śnieżka” S.A., Polska). Tetrahydrofuran ma również zastosowanie jako rozpuszczalnik w procesie wytwarzania leków, w reakcjach Grignarda oraz jako rozpuszczalnik chromatograficzny.

Tetrahydrofuran jest substancją drażniącą, o dużych stężeniach działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy. Pary tetrahydrofuranu w wyniku zatrucia ostrego mogą powodować: łzawienie oczu, uczucie drapania w gardle i kaszel, natomiast o stężeniach dużych, znacznie przekraczających wartości dopuszczalne, wywołują śpiączkę (CHEMPYL 2015). Tetrahydrofuran ma przypisane następujące zwroty zagrożenia (WE nr 1272/2008):

- H225: wysoce łatwopalna ciecz i pary
- H319: działa drażniąco na oczy
- H335: może powodować podrażnienie dróg oddechowych
- EUH019: może tworzyć wybuchowe nadtlenki.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynosi dla tetrahydrofuranu – 150 mg/m³, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 300 mg/m³ (DzU 2014, poz. 817).

Do oznaczania zawartości tetrahydrofuranu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano metodę zgodną z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04230-02:1993. Do oznaczania tetrahydrofuranu wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Metoda polega na: adsorpcji par tetrahydrofuranu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Do rozdzielania substancji stosowano kolumnę stalową o długości 1,25 m, średnicy wewnętrznej 2,3 mm, wypełnioną Porapakem Q o uziarnieniu 0,1 ÷ 0,075 mm. Metoda umożliwia oznaczanie 50 mg tetrahydrofuranu w 1 m³ powietrza, co stanowi 1/3 obecnie obowiązującej wartości NDS. Z tego powodu oraz dlatego, że nie spełnia innych wymagań zawartych w normie PN-EN 482, norma PN-Z-04230-02:1993 w wyniku przeglądu przeprowadzonego w 2014 roku przez Komitet Techniczny nr 159 została wycofana.

Nowelizacja normy PN-Z-04230-02:1993 jest przeprowadzana w celu umożliwienia oznaczania stężeń tetrahydrofuranu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 15 ÷ 300 mg/m³, czyli od 1/10 do 2 wartości NDS.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 (Hewlett-Packard, Niemcy) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz automatycznym podajnikiem próbek. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. W badaniu sto-

sowano kolumnę kapilarną typu HP-INNOWAX o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,3 μm (Agilent Technologies, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Gilian LFS (Sensidyne, USA) o zakresie pracy 1 ÷ 350 ml/min (0,06 ÷ 21 l/h). Do przeprowadzenia desorpcji analitów z sorbentów korzystano z wytrząsarki

mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbkę i roztwory przechowywano w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach korzystano z następujących odczynników: tetrahydrofuranu, disiarczku węgla, butan-1,4-diolu, *o*-, *m*- i *p*-ksylenu (Sigma-Aldrich, Niemcy), benzenu, toluenu, pro-

pan-2-olu (J.T. Baker, Holandia), acetonu (LAB-SCAN, Irlandia), etanolu, 2-butoksyetanolu, butan-2-onu (POCH, Polska), octanu etylu (Fluka, USA). Do badań używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto stosowano: rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (100/50 mg), (ZUP Analityk, Polska), naczynka do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi (wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania), szkło laboratoryjne oraz strzykawki do cieczy.

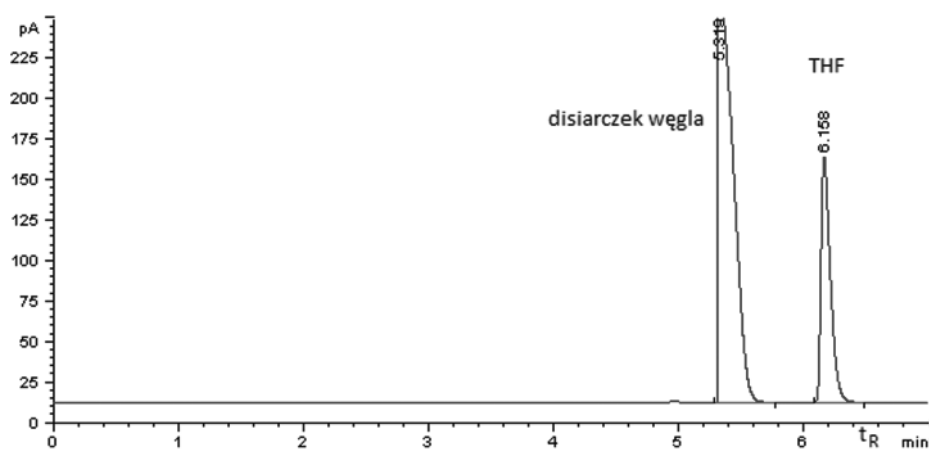
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

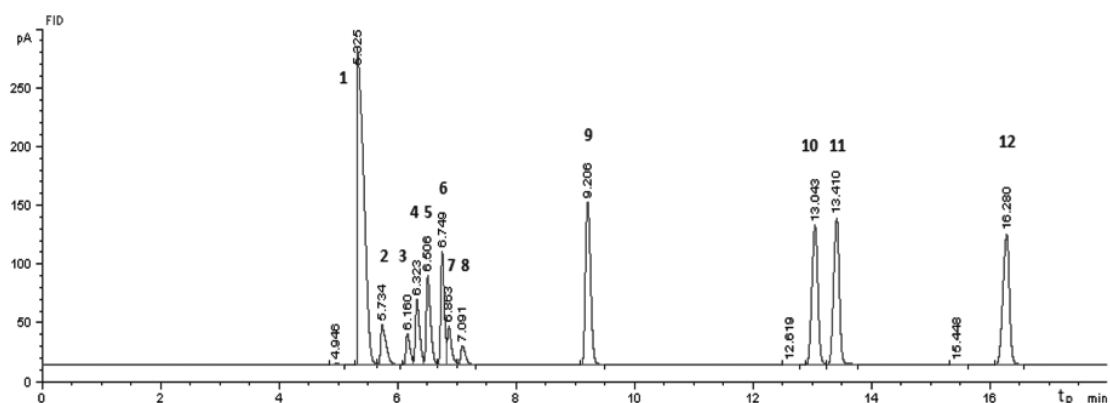
Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych ustalono warunki oznaczania chromatograficznego tetrahydrofuranu. Zastosowano kolumnę kapilarną HP-INNOWAX w temperaturze 60 °C. Strumień objętości gazu nośnego (hel) ustalono na 1 ml/min. Próbkę o objętości 1 µl wprowadzano do dozownika aparatu o temperaturze 200 °C, dzielnik próbki 10: 1. Temperatura detektora FID wynosiła 250 °C, strumień objętości wodoru 40 ml/min oraz

strumień objętości powietrza 450 ml/min.

W opisanych warunkach tetrahydrofuran może być oznaczany w obecności: disiarczku węgla, acetonu, octanu etylu, propan-2-olu, 2-butoksyetanolu, butan-2-onu, butan-1,4-diolu, etanolu, benzenu, toluenu, *o*-, *m*- i *p*-ksylenu. Chromatogram roztworu wzorcowego tetrahydrofuranu w disiarczku węgla przedstawiono na rysunku 1., natomiast chromatogram tetrahydrofuranu i substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego tetrahydrofuranu (THF) w obecności disiarczku węgla. Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny 60 °C, detektor FID



Rys. 2. Chromatogram roztworu wzorcowego tetrahydrofuranu (THF) i substancji współwystępujących. Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny 60 °C, detektor FID: 1) disiarczek węgla, 2) aceton, 3) THF, 4) octan etylu, 5) butan-2-on, 6) propan-2-ol i 2-butoksyetanol, 7) etanol, 8) butan-1,4-diol, 9) benzen, 10) toluen, 11) *p*- i *m*-ksylen, 12) *o*-ksylen

Pobieranie próbek powietrza

W metodzie przyjęto taki sam sposób pochłaniania substancji (z zastosowaniem rurek szklanych wypełnionych dwiema warstwami węgla aktywnego – 100 i 50 mg), jaki zastosowano w normie podlegającej nowelizacji, tj. przez rurkę wypełnioną węglem aktywnym przepuszcza się 5 l powietrza, a następnie przeprowadza się ekstrakcję tetrahydrofuranu (THF) disiarczkiem węgla (1 ml). W celu sprawdzenia możliwości pobierania próbek powietrza metodą dozymetrii indywidualnej przeprowadzono badania adsorpcji tetrahydrofuranu (stężenie tetrahydrofuranu odpowiadające 2 i 4 wartości NDS) na węglu aktywnym. Przez rurki przepuszczano 5 l powietrza ze stałym strumieniem objętości: 14; 28 i 84 ml/min (0,84; 1,7 i 5 l/h). Roztwory uzyskane po desorpcji disiarczkiem węgla z pierwszej i drugiej warstwy węgla aktywnego oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych wcześniej. Uzyskane wyniki wskazują na to, że tetrahydrofuran zatrzymuje się w pierwszej warstwie węgla aktywnego. W drugiej zabezpieczającej warstwie węgla nie stwierdzono obecności tetrahydrofuranu.

Pobrane próbki powietrza przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej dziesięć dni.

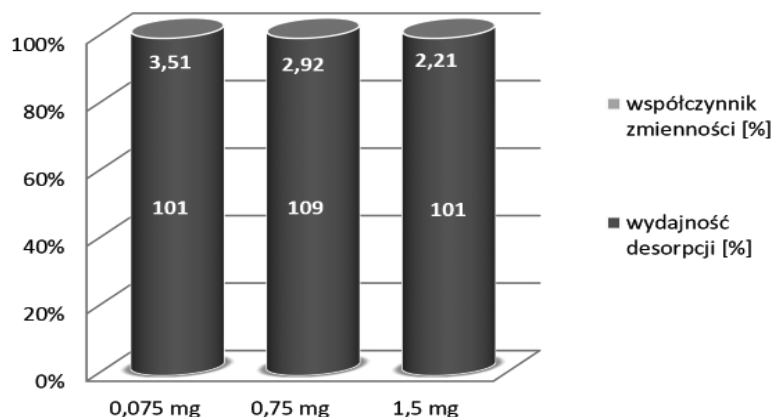
Badania adsorpcji/desorpcji

Badania stopnia desorpcji tetrahydrofuranu (THF) z węgla aktywnego przeprowadzono w następujący sposób: do sześciu rurek adsorpcyjnych, na włókno szklane umieszczone przed 100 mg warstwą węgla aktywnego, nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po 10 µl roztworu tetrahydrofuranu w obecności disiarczku węgla o stężeniu 7,5 mg/ml, co odpowiadało 0,075 mg tetrahydrofuranu, do kolejnych sześciu rurek adsorpcyjnych dodano po 5 i 10 µl (razem 12 rurek) roztworu tetrahydrofuranu w disiarczku węgla o stężeniu 150 mg/ml, co odpowiadało 0,75 i 1,5 mg tetrahydrofuranu. Przez rurki przepuszczano 5 litrów powietrza ze strumieniem objętości 5 l/h. Następnie przeprowadzono desorpcję tetrahydrofuranu z pierwszej warstwy węgla i z drugiej warstwy zabezpieczającej, za pomocą 1 ml disiarczku węgla. Po 30-minutowym intensywnym wytrząsaniu (za pomocą wytrząsarki mechanicznej) uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. W drugich warstwach węgla aktywnego nie stwierdzono obecności tetrahydrofuranu. Wykonano także oznaczanie tetrahydrofuranu w roztworach porównawczych wykonanych w identyczny sposób, ale bez węgla aktywnego.

Wyniki badań wydajności desorpcji (rys. 3.)

wskazują na to, że zastosowany desorbent (disiarczek węgla) jest odpowiedni do desorpcji tetrahydrofuranu z węgla aktywnego. Średni

współczynnik desorpcji dla tetrahydrofuranu wynosi 1,04.

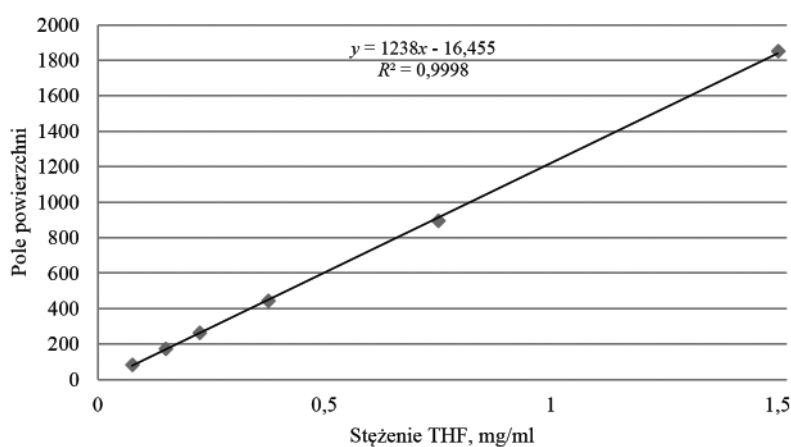


Rys. 3. Współczynniki desorpcji uzyskane po naniesieniu: 0,075; 0,75 i 1,5 mg tetrahydrofuranu (THF) na węgiel aktywny, przepuszczeniu 5 l powietrza i desorpcji disiarczkiem węgla. Odchylenie standardowe ($n = 6$) wyrażone w procentach (współczynnik zmienności)

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla sześciu roztworów wzorcowych tetrahydrofuranu (THF) w obecności disiarczku węgla. Stężenie tych roztworów wynosiło: 0,075 ÷ 1,5 mg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 1 μ l roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach.

Następnie sporządzono wykres zależności średniej powierzchni pików tetrahydrofuranu od jego stężeń w roztworach wzorcowych. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 4. Współczynnik nachylenia „ b ” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 1238. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana wartością współczynnika korelacji R wynosi 0,9999.



Rys. 4. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia tetrahydrofuranu (THF) w obecności disiarczku węgla. Kolumna HP-INNOWAX, temperatura kolumny 60°C, detektor FID

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych oceniono na podstawie trzech serii po osiem roztworów roboczych o stężeniach kolejno: 0,075 (I seria); 0,75 (II seria) i 1,5 mg/ml (III seria). Po wykonaniu analizy chromatograficznej dla każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 1,33; 1,62 i 1,77%.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) wyzna-

czono na podstawie wyników analiz dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku przy czasie retencji tetrahydrofuranu dla trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica wykrywalności, LOD	0,18 µg/ml
– granica oznaczalności, LOQ	0,55 µg/ml
– współczynnik korelacji, <i>R</i>	0,9999
– całkowita precyzja badania, V_c	5,24%
– względna niepewność całkowita	11,53%.

PODSUMOWANIE

Do oznaczania tetrahydrofuranu w powietrzu na stanowiskach pracy zastosowano taką samą technikę analityczną, jak w normie podlegającej nowelizacji. Zastąpiono kolumnę chromatograficzną wypełnioną Porapakem Q o długości 1,5 m kolumną kapilarną HP-INNOWAX o długości 60 m. Dobrano warunki oznaczania chromatograficznego umożliwiające oznaczenie tetrahydrofuranu w obecności: disiarczku węgla, acetonu, octanu etylu, propan-2-olu, 2-butoksyetanolu, butan-2-onu, butan-1,4-diolu, etanolu, benzenu, toluenu, *o*-, *m*-, i *p*-ksylenu – substancji, które mogą współwystępować w środowisku pracy.

Znowelizowana metoda umożliwia oznacza-

nie tetrahydrofuranu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń $15 \div 300 \text{ mg/m}^3$, tj. od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). W tym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji, zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. Wyznaczono parametry walidacyjne: granicę wykrywalności (LOD), granicę oznaczalności (LOQ), całkowitą precyzję badania oraz względną niepewność całkowitą.

Opracowaną metodę oznaczania tetrahydrofuranu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- CHEMPYŁ (2015) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.
- Garnier R., Rosenberg N., Puissant J.M., Chauvet J.P., Efthymiou M.L.* (1989) Tetrahydrofuran poisoning after occupational exposure. *British Journal of Industrial Medicine* 46, 677–678.
- GESTIS (2015) Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany.
- Hunter S.E., Ehrenberger C.E., Savage P.E.* (2006) Kinetics and mechanism of tetrahydrofuran synthesis via 1,4-butanediol dehydration in high-temperature water. *J. Org. Chem.* 71, 6229–6239.
- Ingram A., Le B.* (2013) 1,4-Butanediol/Tetrahydrofuran. ChemSystems PERP Program. Nexant Inc. USA.
- PN-EN 482:2012 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04230-02:1993 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości czterowodorofuranu – Oznaczanie czterowodorofuranu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817.
- Szymańska J., Bruchajzer E.* (2004) Tetrahydrofuran. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 39, 117–145.
- 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 dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r., L 353.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA TETRAHYDROFURANU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości tetrahydrofuranu (nr CAS: 109-99-9) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie tetrahydrofuranu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 15 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 zawartych w badanym powietrzu par tetrahydrofuranu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje 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 utylizacją.

4.1. Tetrahydrofuran

4.2. Disiarczek węgla

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy tetrahydrofuranu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 82 µl (około 75 mg) tetrahydrofuranu wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie tetrahydrofuranu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 7,5 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tetrahydrofuranu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w zamrażalniku chłodziarki jest trwały przez pięć dni.

4.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,1; 0,15; 0,25; 0,5 i 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość tetrahydrofuranu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,075; 0,15; 0,225; 0,375; 0,75 i 1,5 mg.

Roztwory przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe przez pięć dni.

4.5. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 164 µl (około 150 mg) tetrahydrofuranu wg punktu 4.1., zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie tetrahydrofuranu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 150 mg/ml.

4.6. Gazy sprężone do chromatografu Hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

4.7. Rurki adsorpcyjne

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg) rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym. Każdą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 10.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie tetrahydrofuranu w obecności substancji współwystępujących, np. kolumna kapilarna z poli(glikolem etylenowym) o długości 60 m, o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,15 μm

5.3. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 1 ml.

5.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

5.5. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę adsorpcyjną wg punktu 4.7. przepuścić

do 5 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 5 l/h.

Pobrane próbki, przechowywane w chłodziarce, zachowują trwałość co najmniej dziesięć dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział tetrahydrofuranu od substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 5.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny 60 °C
- temperatura dozownika 200 °C
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- dzielnik próbki 10: 1
- objętość próbki 1 μl .

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 μl roztworów wzorcowych roboczych tetrahydrofuranu wg punktu 4.4. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odczytanych stężenie tetrahydrofuranu w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki adsorpcyjnej do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 µl roztworu z nadłuższej warstwy węgla i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików tetrahydrofuranu wg 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 oznaczanie tetrahydrofuranu w roztworze z nadkrótszej warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 5.4. wsypać węgiel aktywny z dłuższej (100 mg) warstwy rurki adsorpcyjnej wg punktu 4.7. Następnie dodać po 5 µl roztworu do desorpcji tetrahydrofuranu wg punktu 4.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztwo-

rach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. po 5 µl roztworu do desorpcji tetrahydrofuranu wg punktu 4.5. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

Współczynnik desorpcji dla tetrahydrofuranu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików tetrahydrofuranu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji tetrahydrofuranu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików tetrahydrofuranu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla tetrahydrofuranu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{c_1 + c_2}{V \cdot d} \cdot 1000,$$

w którym:

- c_1 – stężenie tetrahydrofuranu w roztworze z nadłuższej warstwy węgla odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
- c_2 – stężenie tetrahydrofuranu w roztworze z nadkrótszej warstwy węgla od-

czytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
 V – objętość powietrza przepuszczonego przez węgiel, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana zgodnie z punktem 10.