



Oznaczanie 1,2,3-trichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej¹

Determination of 1,2,3-trichloropropane in workplace air with gas chromatography

ANNA PISARSKA

<https://orcid.org/0000-0002-2301-5331>

e-mail: anna.pisarska@imp.lodz.pl

MAŁGORZATA KUCHARSKA

<https://orcid.org/0000-0001-6885-123x>

WIKTOR WESOŁOWSKI

<https://orcid.org/0000-0003-4047-0798>

JAKUB SMUGA

<https://orcid.org/0009-0006-9895-3142>

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi

Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS 96-18-4

Streszczenie

1,2,3-Trichloropropan (TCP) to bezbarwna (do jasnożółtej) ciecz o wyraźnym, słodkim zapachu. Ta chlorowa pochodna propanu nie występuje naturalnie w środowisku. Obecnie związek stosuje się jako półprodukt w syntezie innych substancji chemicznych, np. ciekłych polimerów polisulfonowych, pestycydów, oraz jako środek sieciujący w syntezie polisilarszków i heksafluoropropyleny. Celem prac badawczych było przygotowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania 1,2,3-trichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego. Opracowana metoda polega na adsorpcji par substancji na węglu aktywnym z orzecha kokosowego, desorpcji przy użyciu disiarczku węgla i analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS), wyposażony w polarną kolumnę kapilarną INNOWAX (o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,50 μm). Wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia 1,2,3-trichloropropanu w badanym zakresie stężeń (0,2 ÷ 8,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$) mają charakter liniowy. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania normy PN-EN 482:2021-08 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania 1,2,3-trichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: 1,2,3-trichloropropan, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.02 pt. „Opracowanie 9 nowych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska pracy”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

1,2,3-Trichloropropane (TCP) is a colorless (to light yellow) liquid with a distinct sweet odor. This chlorine derivative of propane does not occur naturally in the environment. Currently, this compound is used as an intermediate in the synthesis of other chemicals, such as liquid polysulfone polymers, pesticides, and as a crosslinking agent in the synthesis of polysulfides and hexafluoropropylene. The aim of the study was to prepare a suitably sensitive and selective method of determination of 1,2,3-trichloropropane in workplace air, which will enable the measurement of concentrations of this compound and then allow occupational exposure to be assessed. The method developed involves adsorption of the substance's vapors on coconut activated carbon, desorption using carbon disulfide and chromatographic analysis of the solution so obtained. A gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS) equipped with a polar INNOWAX capillary column (length 60 m, 0.25 mm in diameter and 0.50 μm thick stationary phase film) was used for the study. The developed method operating in SIM mode is linear in the concentration range from 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ to 8.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$. The method has good precision and accuracy and meets the requirements of EN 482:2021-08 for procedures for the determination of chemical agents. The developed method for the determination of 1,2,3-trichloropropane in air at workplaces is presented in the form of an analytical procedure, which is included in Appendix. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: 1,2,3-trichloropropane, analytical method, air at workplaces, gas chromatographic method with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Anna Pisarska, Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera, 91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, e-mail: anna.pisarska@imp.lodz.pl

WPROWADZENIE

Właściwości i zastosowanie

1,2,3-Trichloropropan (TCP) to bezbarwna (do jasnożółtej) ciecz o wyraźnym, słodkim zapachu (ECHA 2023; PubChem 2023). Ta chlorowa pochodna propanu nie występuje naturalnie w środowisku. Może być wytwarzana przez chlorowanie propylenu, reakcję chloru z chlorkiem allilu, reakcję chlorku tionylu z gliceryną lub reakcję pentachlorku fosforu z 1,3- lub 2,3-dichloropropanolem (Lewis 2007; NIOSH 1981; Williams 1949). TCP jest produktem ubocznym reakcji otrzymywania epichlorohydryny (ASTDR 2021; ECHA 2022).

W przeszłości 1,2,3-trichloropropan był używany jako rozpuszczalnik farb i lakierów, środek czyszczący i odtłuszczający oraz czynnik konserwujący (Lewis 2007; NIOSH 1981). Obecnie związek ten stosuje się jako półprodukt w syntezie innych substancji chemicznych, np. ciekłych polimerów polisulfonowych, pestycydów, oraz jako środek sieciujący w syntezie polisiarczków i heksafluoropropylenu. Wymienione procesy produkcyjne zazwyczaj zachodzą w systemach zamkniętych, przez co narażenie podczas stosowania i wytwarzania substancji jest ograniczone (IARC 1995; PubChem 2023; WHO 2003).

W Polsce w 2021 r. do Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, ich Mieszaniny, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym, prowadzonego przez Instytut Medycyny Pracy, zgłoszono dwanaście osób pracujących w narażeniu na 1,2,3-trichloropropan (IMP 2023). Były to zgłoszenia pochodzące z dwóch zakładów pracy, w których w narażeniu pracowało dwóch mężczyzn i dziesięć kobiet, w tym sześć do 45. roku życia. Osoby te były zatrudnione w laboratoriach działających w ramach uczelni wyższych, instytutów naukowo-badawczych itp.

Jedynie informacje dotyczące oceny narażenia zawodowego na TCP pochodzą z pracy Brocka i Carrolla (1985). Opisali oni narażenie m.in. na TCP osób zatrudnionych w zakładach chemicznych w USA. Stwierdzono, że na większości badanych stanowisk pracy stężenia TCP zwykle nie przekraczały wartości 0,61 mg/m^3 . Natomiast maksymalne stężenie chwilowe wyniosło nawet 17 mg/m^3 (Brock, Carroll 1985; ECHA 2022; WHO 2003). Dane dotyczące ostrej toksyczności TCP u ludzi po narażeniu drogą pokarmową i inhalacyjną wskazują na hepato- i neurotoksyczne działanie substancji. Substancja działa też drażniąco na oczy, górne drogi oddechowe i skórę (IARC 1995; PubChem 2023).

W Unii Europejskiej 1,2,3-trichloropropan ma zharmonizowaną klasyfikację zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 z dnia 31 grudnia 2008 r. (Dz. Urz. WE L 353, 1–1355 ze zm.), zwanym rozporządzeniem CLP. Ze względu na zagrożenia dla zdrowia TCP jest zaklasyfikowany do następujących klas i kategorii zagrożenia:

- Carc. 1B – działanie rakotwórcze, kategoria 1B, z przypisanym zwrotem H350: może powodować raka;
- Repr. 1B – działanie szkodliwe na rozrodczość, kategoria 1B, z przypisanym zwrotem H360F: może działać szkodliwie na płodność. Zgodnie z kryteriami ogólny zwrot określający rodzaj zagrożenia można zastąpić zwrotem, określającym konkretny skutek działania: może działać szkodliwie/podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki;
- AcuteTox. 4 – toksyczność ostra, kategoria zagrożenia 4, z przypisanymi zwrotami: H302: działa szkodliwie po połknięciu; H312: działa szkodliwie w kontakcie ze skórą; H332: działa szkodliwie w następstwie wdychania.

Opakowania zawierające TCP powinny także zawierać oznakowanie Dgr – hasło ostrzegawcze: „niebezpieczeństwo”, z odpowiednimi piktogramami: GHS08 – wskazujący zagrożenia dla zdrowia – substancje rakotwórcze/mutagenne, GHS07 – substancje drażniące.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 1,2,3-trichloropropanu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 0,16 mg/m³, brak było podstaw do ustalenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh), (Kucharska i in. 2023).

Celem prac badawczych było przygotowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania 1,2,3-trichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Założenia opracowanej metody

1,2,3-Trichloropropan jest lotną substancją organiczną o temperaturze wrzenia wynoszącej 156°C i ciśnieniu par 0,29 kPa (w temp. 20°C). Chromatografia gazowa (GC) jest zatem najlepszą metodą do rozdzielania mieszanin gazowych zawierających tę substancję, zaś w połączeniu z odpowiednim detektorem można ją oznaczyć na odpowiednio niskim poziomie stężeń. W literaturze opisano metody oznaczania TCP w różnych matrycach, jak np. tkankach, osadach dennych, wodzie i powietrzu (WHO 2003). Próbkę powietrza w celu oznaczenia TCP pobierano na odpowiedni sorbent, a następnie desorbowano termicznie lub z wykorzystaniem rozpuszczalnika. Substancję można oznaczyć przy użyciu różnych detektorów: fotojonizacyjnego (PID), konduktometrycznego (ELCD), wychwytu elektronów (ECD), płomieniowo-jonizacyjnego (FID) czy spektrometru mas (MS). Oznaczalność uzyskiwana w zależności od sposobu pobierania i detekcji różni się o kilka rzędów wielkości. Dla przykładu – Yamamoto i in. (1998), stosujący zestaw GC/ELCD, podali granicę wykrywalności wynoszącą około 2 mg/m³, zaś Bonvalot i in. (2000), stosujący technikę GC/MS, podali, że granica wykrywalności metody wynosi 0,04 µg/m³. W metodzie opracowanej przez NIOSH (2003) do oznaczania halogenowych pochodnych węglowodorów, w tym TCP, zastosowano sorbent w postaci rurki wypełnionej węglem z orzecha kokosowego (100 mg/50 mg), przez który przepuszczano do 10 l powietrza, a następnie desorbowano badane substancje przy użyciu disiarczku węgla. Do analiz wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), zaś rozdzielania analitów wykonano na polarnej kolumnie kapilarnej Rtx®-35. Zakres oznaczanych stężeń TCP wynosił 163 ÷ 629 mg/m³ (21 ÷ 6000 µg/próbkę). Jak widać, metody tej nie można używać do oznaczania TCP na stanowiskach pracy w Polsce, gdyż nie pozwala ona na oznaczenie substancji przy proponowanej wartości NDS wynoszącej 0,16 mg/m³.

Opierając się na powyższych doniesieniach i doświadczeniu własnym, w celu oznaczenia badanej substancji w warunkach narażenia zawodowego założono pobieranie próbek na węgiel aktywny, elucję rozpuszczalnikami, a następnie oznaczenie metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura

Wszystkie badania wykonano z zastosowaniem: chromatografu gazowego Agilent Technologies 6890N ze spektrometrem mas 5973 (MSD) oraz dozownikiem typu S/SL (z podziałem/bez podziału, ang. *split/splitless*), wyposażonego w polarną kolumnę kapilarną INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,50 μm ; aspiratorów nisko przepływowych Pocket Pump firmy SKC; wagi analitycznej firmy Sartorius.

Odczynniki i materiały

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a. (czysty do analizy): 1,2,3-trichloropropan (Sigma-Aldrich) i disiarczki węgla (Merck), oraz materiały takie jak: naczynka (wialki) szklane o pojemności 2 ml, strzykawki szklane do cieczy o pojemności 10 μl , 50 μl , 100 μl , 500 μl i 1000 μl , kolby pomiarowe klasy A o pojemności 1 ml i 5 ml, rurki sorpcyjne z węglem aktywnym SCK 226-01 (100 mg/50 mg).

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdziału chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać pik 1,2,3-trichloropropanu (TCP) oddzielony od substancji współwystępujących, a także od piku rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na polarnej kolumnie INNOWAX w następujących warunkach pracy aparatury:

Parametry pracy kolumny:

- czas izotermy początkowej 2 min
- temperatura izotermy początkowej 60°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min
- izoterma końcowa 200°C
- czas izotermy końcowej 2,0 min
- strumień objętości helu 0,7 ml/min
- ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próbki 1 μl
- temperatura 220°C

- podział próbki (*split*) 10: 1
- pojemność dozownika 900 μl .

Parametry spektrometru mas (MSD):

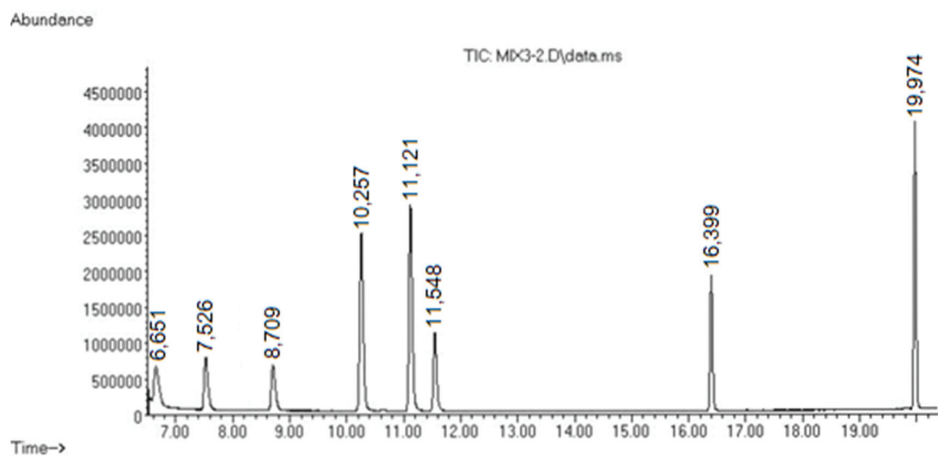
- temperatura linii transferowej 200°C
- temperatura źródła jonów 230°C
- temperatura filtra kwadрупolowego 150°C
- rodzaj jonizacji elektronami (EI)
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- wybrane jony
- charakterystyczne 75; 97; 99; 110; 112; 114 Th
- napięcie powielacza jonów „autotune”.

Chromatogram roztworu wzorcowego 1,2,3-trichloropropanu w obecności substancji współwystępujących przedstawiono na rycinie 1, a widmo mas badanego związku wraz z potwierdzeniem z biblioteki widm masowych NIST2011 przedstawiono na rycinie 2.

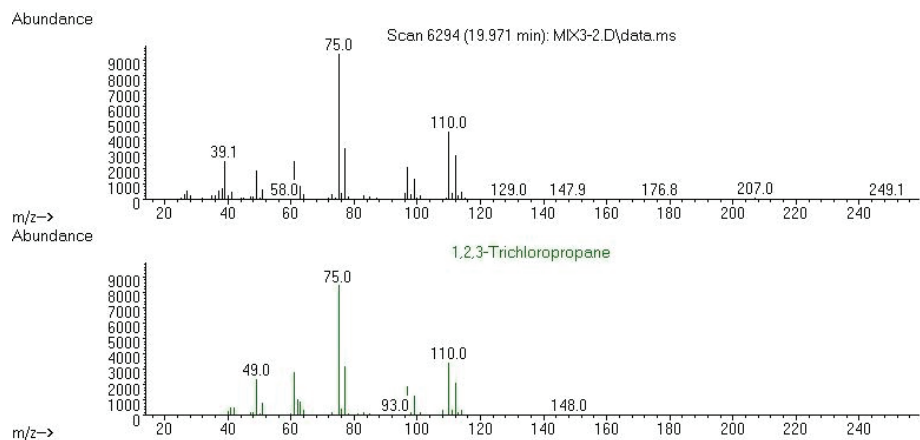
Zaproponowana metodyka z zastosowaniem GC-MS jest specyficzna dla 1,2,3-trichloropropanu wobec substancji współwystępujących, takich jak: 2-bromopropan, 1-bromopropan, dichlorometan, trichloroetylen, tetrachloroetylen, 1,2-dichloropropylen, 1,1,2-trichloroetan, a także disiarczku węgla jako rozpuszczalnika (ryc. 1). Dodatkowo zastosowanie spektrometru mas umożliwia identyfikację substancji na podstawie charakterystycznego widma mas (ryc. 2) w mieszaninie wieloskładnikowej.

Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza pobierano na rurki sorpcyjne wypełnione węglem aktywnym z orzecha kokosowego. W celu określenia współczynnika desorpcji badaną substancję naniesiono na sorbent i eluowano przy użyciu 1 ml disiarczku węgla. Do badań przygotowano rurki sorpcyjne składające się w I warstwie ze 100 mg, zaś w II warstwie 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego. Wyniki badań desorpcji na trzech poziomach stężeń (0,3 $\mu\text{g/ml}$, 1,0 $\mu\text{g/ml}$ i 3,0 $\mu\text{g/ml}$) przedstawiono w tabeli 1. Wyniki te potwierdzają, że zastosowany układ pochłaniania na węglu aktywnym z orzecha kokosowego i desorpcja przy użyciu disiarczku węgla zapewniają dobry odzysk pochłoniętego TCP. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 0,988.



Rycina 1. Chromatogram roztworu, gdzie pik o czasie retencji t_R (min): 6,65 – 2-bromopropan, 7,53 – 1-bromopropan, 8,71 – dichlorometan, 10,26 – trichloroetylen, 11,21 – tetrachloroetylen, 11,55 – 1,2-dichloropropan, 16,40 – 1,1,2-trichloroetan, 19,97 – 1,2,3-trichloropropan (TCP)
Figure 1. Chromatogram of the solution, where the peak retention time t_R (min): 6.65 – 2-bromopropane, 7.53 – 1-bromopropane, 8.71 – dichloromethane, 10.26 – trichloroethylene, 11.21 – tetrachloroethylene, 11.55 – 1,2-dichloropropane, 16.40 – 1,1,2-trichloroethane, 19.97 – 1,2,3-trichloropropane (TCP)



Rycina 2. Widmo mas pik t_R 19,97 min (u góry rysunku) oraz widmo z wzorcowej biblioteki mas dla 1,2,3-trichloropropanu (u dołu)
Figure 2. Mass spectrum of peak of t_R 19.97 min (at the top of the figure) and the spectrum from the reference mass library for 1,2,3-trichloropropane (at the bottom)

Tabela 1. Wyznaczanie współczynnika desorpcji 1,2,3-trichloropropanu (TCP) z węgla aktywnego z zastosowaniem disiarczku węgla
Table 1. Determination of the coefficient of 1,2,3-trichloropropane (TCP) desorption from activated coconut charcoal resin with carbon disulfide

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików TCP w roztworach o następującej zawartości w próbce, µg/ml			Średnia
	0,3 µg/ml	1 µg/ml	3 µg/ml	
Roztwory po desorpcji I	123 616	405 623	1 223 844	
II	124 698	422 393	1 210 985	
III	123 888	428 388	1 206 960	
Średnia	124 067	418 801	1 213 930	1,33
Odchylenie standardowe, S	563	11 800	8 819	
Współczynnik zmienności, CV, %	0,45	2,82	0,73	
Roztwory porównawcze I	123 185	413 794	1 186 605	
II	125 226	409 027	1 176 517	
III	125 769	411 253	1 191 897	
Średnia	124 727	411 358	1 185 006	0,78
Odchylenie standardowe, S	1 363	2 385	7 814	
Współczynnik zmienności, CV, %	1,09	0,58	0,66	
Współczynnik desorpcji	1,01	0,98	0,98	0,988

W kolejnym etapie badania wyznaczono maksymalną objętość próbki powietrza, jaką można pobrać bez straty analitu. W tym celu przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, na które naniesiono (do I warstwy) 3,0 µg TCP, przepuszczono znane objętości powietrza. Oznaczano zawartość TCP w I warstwie sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji TCP po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2.

W omawianej metodyce analitycznej z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego i założonego zakresu oznaczania ilościowego proponuje się pobieranie 20 l powietrza do badań. Wydajność desorpcji wynosi w takim przypadku 98,2%. Zwiększenie objętości powietrza do 30 l nadal nie powoduje dużych strat wymywania substancji z sorbentu (poniżej 5%). Próbkę powietrza należy pobierać zgodnie z normą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 dotyczącą zasad pobierania próbek powietrza w środowisku pracy.

Badanie zakresu stosowania, liniowości i precyzji metody analitycznej

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482 opracowywana metoda powinna obejmować zakres stężeń co najmniej 1/10 ÷ 2 NDS. Przy założeniach pobierania próbki powietrza o objętości 20 l i desorpcji przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika, a także biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 0,16 mg/m³, zakres oznaczanych stężeń powinien wynosić minimum 0,32 ÷ 6,4 µg/ml.

Opisane wyżej warunki oznaczenia chromatograficznego umożliwiły przyjęcie dolnej granicy oznaczania ilościowego na poziomie 0,06 NDS, czyli najniższe stężenie oznaczanego wzorca wyniosło 0,2 µg/ml. W ten sposób wzorce o stężeniach w zakresie 0,2 ÷ 8,0 µg/ml umożliwiają objęcie pełnego zakresu badanych stężeń w powietrzu (0,06 ÷ 2,5 NDS). W celu uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono dziewięć roztworów TCP w disiarczku węgla. Stężenie TCP w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 0,2 µg/ml, 0,3 µg/ml, 1,0 µg/ml, 2,0 µg/ml, 3,0 µg/ml, 4,0 µg/ml, 5,0 µg/ml, 6,0 µg/ml i 8,0 µg/ml. Wykonano trzy serie roztworów wzorcowych, które poddano analizie chromatograficznej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3 i na rycinie 3.

Z uzyskanych danych (tab. 3, ryc. 3) wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia TCP mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności 3,64% świadczy o dobrej powtarzalności. Dolna granica badanego zakresu stężeń 0,2 µg/ml przy wcześniej opisanych założeniach, tj. 20-litrowej próbce powietrza oraz desorpcji przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika, odpowiada 0,06 proponowanej wartości NDS.

W celu oceny precyzji oznaczeń przygotowano po sześć roztworów wzorcowych TCP w disiarczku węgla na trzech poziomach stężeń: 0,3 µg/ml, 1,0 µg/ml i 3,0 µg/ml. Współczynniki zmienności dla każdego z poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 1,16%, 2,26% i 1,66%, zaś średnia precyzja zakresu pomiarowego – 1,70%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

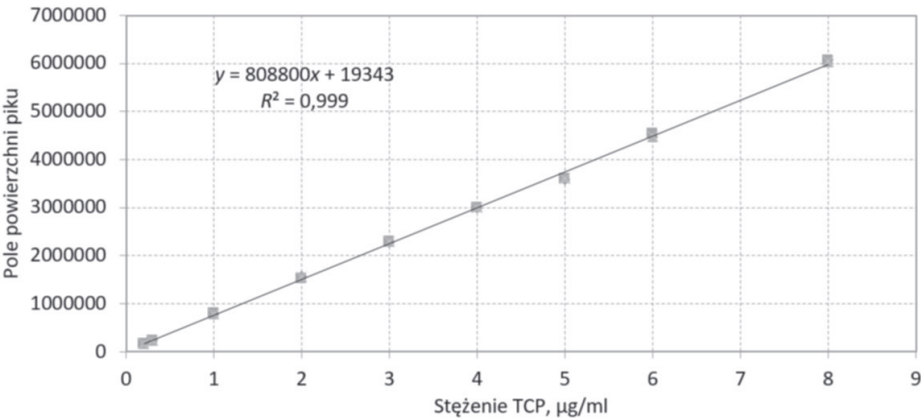
Tabela 2. Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego 1,2,3-trichloropropanu (TCP) z sorbentu
Table 2. Influence of the volume of the permeated air on the elution of the absorbed 1,2,3-trichloropropane (TCP) from the sorbent

Badane parametry / Numer serii (3,0 µg TCP/próbkę)	Pole powierzchni pików TCP po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l				
	0 l	5 l	10 l	20 l	30 l
I	1368 992	1349 581	1320 361	1306 647	1293 365
II	1361 142	1331 474	1327 397	1301 982	1281 514
III	1313 130	1344 510	1323 029	1293 482	1292 106
IV	1311 533	1340 160	1328 034	1323 685	1313 325
V	1313 923	1331 769	1320 210	1306 632	1306 277
VI	1305 789	1327 030	1313 525	1301 782	1310 565
Średnia	1329 085	1337 421	1322 093	1305 702	1299 525
Standardowe odchylenie, S	28 126	8 728	5 371	1 0037	12 452
Współczynnik zmienności, CV, %	2,12	0,65	0,41	0,77	0,96
Wydajność desorpcji	100,0%	100,6%	99,5%	98,2%	97,8%

Tabela 3. Badanie liniowości metody oznaczania 1,2,3-trichloropropanu (TCP)

Table 3. Linearity testing of the 1,2,3-trichloropropane (TCP) method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików TCP w roztworach o stężeniu, µg/ml								
	0,2 µg/ml	0,3 µg/ml	1,0 µg/ml	2,0 µg/ml	3,0 µg/ml	4,0 µg/ml	5,0 µg/ml	6,0 µg/ml	8,0 µg/ml
I	167 424	240 725	783 805	1 570 775	2 281 707	2 988 565	3 587 647	4 462 959	6 079 196
II	161 497	230 214	793 655	1 528 302	2 299 230	2 996 282	3 594 821	4 544 915	60 53 428
III	161 405	235 877	777 361	1 547 182	2 292 275	3 019 889	3 620 408	4 473 053	6 025 318
Średnia	163 442	235 605	784 940	1 548 753	2 291 071	3 001 579	3 600 959	4 493 642	6 052 647
Odchylenie standardowe, S	3 449	5 261	8 206	21 280	8 823	16 320	17 221	44 689	26 947
Współczynnik kalibracji	886 345	851 791	851 345	839 888	828 297	813 877	781 119	812 300	820 587
Współczynnik zmienności, CV, %	2,11	2,23	1,05	1,37	0,39	0,54	0,48	0,99	0,45
Średni współczynnik kalibracji = 831 728									
Średnie odchylenie standardowe, S = 30 245									
Średni współczynnik zmienności, CV = 3,64%									



Rycina 3. Krzywa kalibracyjna 1,2,3-trichloropropanu (TCP) w zakresie 0,2 ÷ 8,0 µg/ml

Figure 3. 1,2,3-trichloropropane (TCP) calibration curve in the range 0.2–8.0 µg/ml

Tabela 4. Wyniki badania precyzji metody oznaczania 1,2,3-trichloropropanu (TCP)

Table 4. The results of the precision study of the 1,2,3-trichloropropane (TCP) determination method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików TCP w roztworach o stężeniu, µg/ml		
	0,3 µg/ml	1 µg/ml	3 µg/ml
I	123 610	406 547	1 256 403
II	122 577	403 136	1 215 433
III	124 660	407 186	1 199 697
IV	126 576	420 072	1 217 869
V	122 993	423 756	1 209 642
VI	124 524	423 350	1 205 443
Średnia	124 157	414 008	1 217 415
Odchylenie standardowe, S	1 442	9 375	20 208
Współczynnik zmienności, CV, %	1,16	2,26	1,66
Średnia precyzja, średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego, %	1,70		

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość próbek badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym z orzecha kokosowego w ilości: I warstwa 100 mg i II warstwa 50 mg nanoszono (do I warstwy) roztwór TCP, tak aby jego zawartość w rurce wynosiła 3,0 µg. Rurki umieszczano w zamrażarce (temp. około -20°C) i analizowano w określonych odstępach czasowych, tj. po 1, 3 i 7 dniach. Każdorazowo próbki porównywano z próbkami o takim samym stężeniu (3 µg/ml) przygotowanymi w dniu wykonywania analizy. Dodatkowo zbadano trwałość roztworu wzorcowego podstawowego (o stężeniu 1 mg/ml) również przechowywanego w zamrażarce (temp. około -20°C). W tym celu w określonych odstępach czasu, tj. 1,3; 7 i 20 dni, przygotowywano roztwory o stężeniu 3,0 µg/ml przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu z zamrażarki i porównywano z analogicznym roztworem przygotowanym na bieżąco. Wyniki badań zestawiono na rycinie 4.

Jak wynika z danych przedstawionych na rycinie 4, zarówno pobrane próbki powietrza, jak i wzorzec podstawowy o stężeniu 1 mg/ml można przechowywać w zamrażarce (około -20°C) do 7 dni (odzysk odpowiednio 99,2% oraz 99,9%). Przechowywanie roztworu bazowego w ww. warunkach przez 20 dni powoduje już straty około 8%, co nie pozwala na dalsze stosowanie tego roztworu do badań.

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników

analizy dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji TCP dla ślepych prób. Wyniki badań zebrano w tabeli 5.

Badanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobackiego* (2004) i normie PN-EN 482:2021-08. Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 0,009 µg/ml i 0,030 µg/ml.

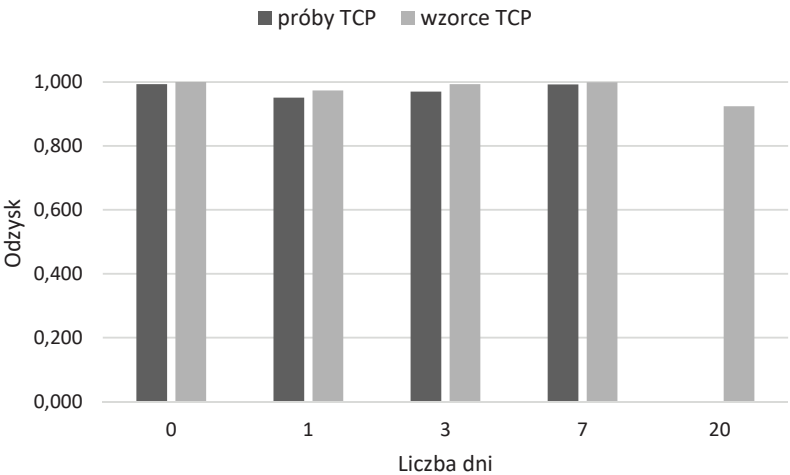
Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2021-08. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,2 ÷ 8,0 µg/ml
(0,010 ÷ 0,40 mg/m³ dla próbki powietrza 20 l)
- granica wykrywalności 0,009 µg/ml
- granica oznaczalności 0,030 µg/ml
- współczynnik korelacji $r = 0,999$
- niepewność rozszerzona metody 8,2%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania 1,2,3-trichloropropanu



Rycina 4. Badanie trwałości próbek 1,2,3-trichloropropanu (TCP) i podstawowego roztworu wzorcowego TCP przechowywanych w zamrażarce (-20°C)
Figure 4. Stability testing of 1,2,3-trichloropropane (TCP) samples and the standard solution of TCP stored in a freezer (-20°C)

Tabela 5. Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności 1,2,3-trichloropropanu (TCP)
Table 5. Determination of the detection and quantification limit of 1,2,3-trichloropropane (TCP)

Wyznaczone parametry	Wartość sygnału prób ślepych (pola powierzchni pików), (n = 10)
	44 104
	49 566
	42 617
	46 703
	46 882
	46 654
	50 277
	47 020
	45 877
	43 733
Średnie pole powierzchni pików	46 343
Odchylenie standardowe	2 421
Współczynnik zmienności, %	5,22
Współczynnik kierunkowy prostej wzorcowej	808 800
Granica wykrywalności, µg/ml	0,009
Granica oznaczalności, µg/ml	0,030

(TCP) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia TCP w badanych zakresie stężeń (0,2 ÷ 8,0 µg/ml) mają charakter liniowy. Do pochłaniania par TCP z powietrza należy stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego umieszczony w rurkach szklanych w ilości 100 mg/50 mg. 1,2,3-Trichloropropan desorbowany jest z węgla przy użyciu disiarczku węgla, a współczynnik desorpcji wynosi 0,988. Pobrane na proponowany sorbent próbki powietrza

przechowywane w zamrażarce (–20°C) zachowują trwałość do 7 dni. Metoda w wersji przedstawionej w załączniku umożliwia oznaczanie TCP w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 0,010 mg/m³, czyli 0,06 proponowanej wartości NDS.

Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla 1,2,3-trichloropropanu wobec: 2-bromopropanu, 1-bromopropanu, dichlorometanu, trichloroetyleny, tetrachloroetyleny, 1,2-dichloropropanu, 1,1,2-trichloroetanu, a także disiarczku węgla jako rozpuszczalnika.

PIŚMIENNICTWO

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2021). Toxicological profile for 1,2,3-Trichloropropane. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

Brock M., Carroll J. (1985). 1984 industrial hygiene monitoring for 1,2,3-trichloropropane, 2,3-dichloropropene, 1,3-dichloropropene, and isopropyl chloride at Glycerine I, Dow Chemical USA. Freeport, TX, Dow Chemical USA, pp. 1–10 (NTIS/PB86-870002354).

Bonvalot Y., Gagnon C., Benjamin M. i in. (2000). Sampling program for residential wood combustion: Winter of 1998–99 study report. Montreal, Quebec, Public Works and Government Services Canada, pp. iii–80.

Dobecki M. (2004). Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wyd. 3 popr. IMP, Łódź.

ECHA, European Chemicals Agency (2022). ECHA Scientific report for evaluation of limit values for 1,2,3-trichloropropane at the workplace.

ECHA, European Chemicals Agency (2023). 1,2,3-trichloropropane: Physical & Chemical properties, <https://echa.europa.eu/pl/registration-dossier/-/registered-dossier/14307> [dostęp: 24.10.2023].

IARC, International Agency for Research on Cancer (1995). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 63. Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals, 223–244.

IMP, Instytut Medycyny Pracy (2023). Centralny Rejestr Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, ich Mieszaniny,

Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym (dane niepublikowane).

Kucharska M., Wasiela T., Miśkiewicz E. (2023). Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego – 1,2,3-trichloropropan (praca nieopublikowana).

Lewis R.J. (2007). 1,2,3-Trichloropropane. [W:] Hawley's condensed chemical dictionary. 15th ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1268 [cyt. za: ATSDR 2021].

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1981). Trichloropropanes. Report 4. Cincinnati, OH. PB83112870. <https://ntrl.ntis.gov/NTRL/dashboard/searchResults/titleDetail/PB83112870.xhtml> [dostęp: 24.10.2023].

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003). Method 1003. Hydrocarbons, Halogenated. NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition, Issue 3.

PN-EN 482:2021-08 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.

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

PubChem (2023). 1,2,3-Trichloropropane. Compound Summary. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2_3-Trichloropropane [dostęp: 24.10.2023].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008, s. 1–1389 ze zm.

WHO, World Health Organization (2003). 1,2,3-trichloropropane. Concise International Chemical Assessment Document 56. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. Geneva.

Williams P.H. (1949). Chlorine compounds, organic. [W:] Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. [Red.] R.E. Kirk, D.F. Othmer. 1st ed. New York, NY: Interscience Encyclopedia, 775–776, 838 [cyt. za: ATSDR 2021].

Yamamoto N., Okayasu H., Hiraiwa T. i in. (1998). Continuous determination of volatile organic compounds in the atmosphere by an automated gas chromatographic system. J. Chromatogr. A, 819(1–2), 177–186.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1,2,3-TRICHLOROPROPANU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY Z ZASTOSOWANIEM CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

1. Zakres normy

W niniejszej normie podano metodę oznaczania 1,2,3-trichloropropanu (numer CAS: 96-18-4) w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,2,3-trichloropropanu, jakie można oznaczać w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w normie, wynosi 0,01 mg/m³.

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

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 zatrzymaniu par 1,2,3-trichloropropanu na węglu aktywnym z orzecha kokosowego, desorpcji disiarczkiem węgla oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami

niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem

środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

O ile nie zaznaczono inaczej, do analizy należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. (czysty do analizy).

5.1. 1,2,3-Trichloropropan

5.2. Disiarczek węgla

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny do chromatografu stosować hel.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

1,2,3-trichloropropanu

Kolbę pomiarową o pojemności 5 ml zważyć, następnie odmierzyć 3,6 µl (około 5 mg) 1,2,3-trichloropropanu wg punktu 5.1, ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Uzyskany w ten sposób roztwór ma stężenie około 1000 µg/ml. Obliczyć stężenie 1,2,3-trichloropropanu w roztworze.

Roztwór przechowywany w zamrażarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 7 dni.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni

1,2,3-trichloropropanu

Do kolby pomiarowej o pojemności 5 ml dodać 50 µl roztworu wzorcowego podstawowego 1,2,3-trichloropropanu wg punktu 5.4, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Uzyskany w ten sposób roztwór ma stężenie około 10 µg/ml. Obliczyć stężenie 1,2,3-trichloropropanu w roztworze.

Roztwór przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.6. Roztwór 1,2,3-trichloropropanu do badania współczynnika desorpcji

Do kolby pomiarowej o pojemności 1 ml dodać 300 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Uzyskany w ten sposób roztwór ma stężenie około 300 μ g/ml. Obliczyć stężenie 1,2,3-trichloropropanu w roztworze.

Roztwór przygotować bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze 1,2,3-trichloropropanu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziewięciu kolb pomiarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.5, w mikrolitrach: 20, 30, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, a następnie uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość 1,2,3-trichloropropanu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 0,2; 0,3; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 20 l odpowiada stężeniom $0,01 \div 0,40$ mg/m³.

Roztwory przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.8. Węgiel aktywny z orzecha kokosowego
Stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego o uziarnieniu $0,5 \div 1$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających przez 3 h suszyć węgiel w suszarce w temperaturze 160°C.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 1 ml i 5 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 1,2,3-trichloropropanu od substancji współlistniejących, a także od piku rozpuszczalnika, np. polarną kolumnę o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,50 μ m.

6.4. Mikrostrzykawkę

Stosować szklane mikrostrzykawkę z igłą do cieczy, o pojemności, w mikrolitrach: 10, 50, 100, 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka szczelnie zamykane o pojemności 2 ml.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane, o długości około 60 mm, o średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, poli(chloru winylu).

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 grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 5.8, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbki powietrza przez rurkę pochłaniającą przygotowaną wg rozdziału 7 przepuścić 20 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 5 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w zamrażarce zachowują trwałość przez 7 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie 1,2,3-trichloropropanu od substancji współlistniejących, a także od piku rozpuszczalnika. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 6.3 optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

Parametry pracy kolumny:

- czas izotermy początkowej 2 min
- temperatura izotermy początkowej 60°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min
- izoterma końcowa 200°C

- czas izotermi końcowej 2,0 min
- strumień objętości helu 0,7 ml/min
- ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próbki 1 µl
- temperatura 220°C
- podział próbki (*split*) 10: 1
- pojemność dozownika 900 µl.

Parametry spektrometru mas (MSD):

- temperatura linii transferowej 200°C
- temperatura źródła jonów 230°C
- temperatura filtra kwadropolowego 150°C
- rodzaj jonizacji elektronami (EI)
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- wybrane jony
- charakterystyczne 75; 97; 99; 110; 112; 114 Th
- napięcie powielacza jonów „autotune”.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych 1,2,3-trichloropropanu wg punktu 5.7. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar w warunkach określonych w rozdziale 9. Odczytać powierzchnie pików z uzyskanych chromatogramów 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 odciętych zawartość 1,2,3-trichloropropanu w roztworach, w mikrogramach, a na osi rzędnych odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

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

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 8 przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z orzecha kokosowego przygotowaną wg rozdziału 7 do naczynek wg punktu 6.5. Do naczynek dodać

po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, co pewien czas wstrząsać ich zawartością. Następnie wykonać oznaczanie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy sorbentu w warunkach określonych w rozdziale 9. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików z uzyskanych chromatogramów i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość 1,2,3-trichloropropanu, w mikrogramach, w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości 1,2,3-trichloropropanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Zawartość 1,2,3-trichloropropanu oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5 wsypać po 100 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 5.8. Następnie dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu do badania desorpcji wg punktu 5.6. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę węgla aktywnego. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, co pewien czas wstrząsać ich zawartością.

Jednocześnie wykonać oznaczanie 1,2,3-trichloropropanu co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu do badania desorpcji wg punktu 5.6 do naczynek zawierających po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2.

Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 9.

Współczynnik desorpcji 1,2,3-trichloropropanu (*d*) obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików 1,2,3-trichloropropanu na chromatogramach roztworów po desorpcji;

- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji 1,2,3-trichloropropanu na chromatogramach roztworu kontrolnego;
- P_p – średnia powierzchnia piku 1,2,3-trichloropropanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1,2,3-trichloropropanu ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości.

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 5.8.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,2,3-trichloropropanu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, wg wzoru:

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

w którym:

- m_1 – zawartość 1,2,3-trichloropropanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- m_2 – masa 1,2,3-trichloropropanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- $\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona wg rozdziału 12.