

Eter oktabromodifenylowy – mieszanina izomerów¹

Oznaczanie w powietrzu środowiska
pracy metodą chromatografii gazowej
ze spektrometrią mas

Octabromodiphenyl ether
– mixture of isomers

Determination in workplace air with gas
chromatography – mass spectrometer

dr MAŁGORZATA KUCHARSKA

e-mail: mkuch@imp.lodz.pl

dr WIKTOR WESOŁOWSKI

e-mail: wwesolow@imp.lodz.pl

Instytut Medycyny Pracy

im. prof. dr. med. Jerzego Nofera

91-348 Łódź

ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS 32536-52-0

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

Keywords: octabromodiphenyl ethers, determination method, gas chromatography, workplace air.

Streszczenie

Eter oktabromodifenylowy (oktaBDE) w czystej postaci jest niepalnym białym lub prawie białym ciałem stałym o charakterystycznym zapachu. Związek otrzymuje się przez bromowanie eteru

difenylowego. Eter oktabromodifenylowy należy do bromowanych związków aromatycznych stosowanych do zmniejszania palności. Najczęściej był stosowany przy produkcji syntetycznych po-

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

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

limerów wykorzystywanych w przemyśle: samochodowym, elektrycznym i elektronicznym. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne eter oktobromodifenylowy zaliczono do, tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych, których produkcja i stosowanie są zabronione w Unii Europejskiej od 2004 r. W warunkach przemysłowych podstawowym źródłem narażenia na polibromowane etery difenylowe (PBDE) jest praca w spalarniach odpadów komunalnych oraz przy utylizacji sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Najbardziej istotne znaczenie w toksycznym działaniu eteru oktobromodifenylowego mają zmiany czynnościowe w wątrobie i tarczycy, a po narażeniu inhalacyjnym także zmiany w układzie oddechowym. Eter oktobromodifenylowy nie wykazywał działania mutagennego i genotoksycznego. W Environmental Protection Agency (EPA) zaliczono eter oktobromodifenylowy do klasy D, czyli związków nieklasyfikowanych jako kancerogen dla ludzi.

Celem pracy było opracowanie i walidacja czulej metody oznaczania stężeń eterów oktobromodifenylowych w środowisku pracy w zakresie $1/10 \div 2$ wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482: 2012.

Badania wykonano techniką chromatografii gazowej przy zastosowaniu chromatografu gazowego Agilent Technologies 7890B ze spektrometrem mas 5977A (MSD) oraz dozownikiem z podziałem lub bez podziału próbki, automatycznym podajnikiem próbek i komputerem z programem sterowania i zbierania danych (Mass Hunter) oraz kapilarną kolumną analityczną ZB 5-HT inferno

($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$).

Metoda polega na: zatrzymaniu frakcji wdychalnej obecnej w badanym powietrzu aerozolu eterów oktobromodifenylowych na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji toluenem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu przy zastosowaniu spektrometru mas. Wydajność odzysku oznaczanych związków przy zastosowaniu proponowanego zestawu do pobierania próbek powietrza wynosiła 95,7%. Tak pobrane próbki powietrza przechowywane w lodówce są trwale co najmniej 30 dni. Zastosowanie kolumny ZB 5-HT inferno ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$) umożliwia oddzielenie frakcji eteru oktobromodifenylowego od innych izomerów polibromowanych eterów difenylowych oraz rozpuszczalnika. Opracowana metoda jest liniowa ($r = 0,999$) w zakresie stężeń $1 \div 20 \text{ }\mu\text{g/ml}$, co odpowiada zakresowi $0,01 \div 0,2 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 200 l. Granica oznaczalności tej metody wynosi $0,365 \text{ }\mu\text{g/ml}$.

Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczenie frakcji wdychalnej eterów oktobromodifenylowych w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,01 \div 0,2 \text{ mg/m}^3$ ($1/10 \div 2$ wartości NDS). Opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482: 2012 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania eterów oktobromodifenylowych, zapisaną w postaci procedury analitycznej, zamieszczono w załączniku.

Summary

The pure octabromodiphenyl ether (octaBDE) is a white, inflammable solid with characteristic odor, obtained by bromination of diphenyl ether. Octabromodiphenyl ether belongs to the group of brominated aromatic compounds used as flame retardants. It was most often used in the production of synthetic polymers used in the electric, electronic and car industries. Due to its physicochemical properties, octabromodiphenyl ether belongs to the group of so called persistent organic pollutants (POP's) which production and utilization is banned in European Union since 2004. Occupational exposure may take place mainly in waste incineration plants and during using electric and electronic equipment. The most important toxic effects of octabromodiphenyl ether are functional changes in the liver and

thyroid, and changes in the respiratory tract after inhalation. Octabromodiphenyl ether did not show mutagenic or genotoxic properties. Environmental Protection Agency (EPA) classified octabromodiphenyl ether in Class D (group of compounds not classified as a carcinogen for humans).

The aim of this study was to develop and validate a sensitive method for determining octabromodiphenyl ether concentrations in workplace air in the range from $1/10$ to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard PN-EN 482:2012.

Studies were performed using gas chromatography (GC). A 7890B Agilent Technologies gas chromatograph equipped with a 5977A mass spectrometry detector (MSD),

ZB 5-HT inferno (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) capillary analytical column, autosampler and Mass Hunter software was used for chromatographic separations.

The method is based on the adsorption of inhalable fraction of octabromodiphenyl ether on glass fiber filters, desorption with toluene and gas chromatographic-mass detection (GC/MS) analysis of the resulting solution. Extraction efficiency of octabromodiphenyl ether from filters was 95.7%. Samples of octabromodiphenyl ether can be stored in refrigerator for up to 30 days. The use of a ZB 5-HT inferno (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) capillary column enabled selective determination of octabromodiphenyl ether in a mixture of polibrominated diphenyl ethers, toluene and other compounds.

This method is linear ($r = 0.999$) within the

investigated working range $1 \div 20 \mu\text{g/ml}$, which is equivalent to air concentrations from 0.01 to 0.20 mg/m³ for a 200-L air sample. Limit of quantification (LOQ) is 0.365 μg/ml.

The analytical method described in this paper enables selective determination of octabromodiphenyl ethers in workplace air in the presence of other compounds at concentrations from 0.01 to 0.20 mg/m³ ($1/10 \div 2$ MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard PN-EN 482:2012. This method can be used for assessing occupational exposure to octabromodiphenyl ether and associated risk to workers' health.

The developed method of determining octabromodiphenyl ether has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Eter oktabromodifenyłowy (oktaBDE) w czystej postaci jest białym lub prawie białym ciałem stałym, niepalnym, o charakterystycznym zapachu. Związek otrzymuje się przez bromowanie eteru difenyłowego w reakcji Friedla-Crafts'a (EU RAR 2000; IPCS 1994; *Masten* 2001; *Szymańska, Bruchajzer* 2012).

Eter oktabromodifenyłowy należy do bromowanych związków aromatycznych stosowanych do zmniejszania palności (uniepalniacze, *flame retardants*). Najczęściej był stosowany

w połączeniu z tritlenkiem antymonu przy produkcji syntetycznych polimerów (ABS, HIPS i PBT) wykorzystywanych w przemyśle: samochodowym, elektrycznym oraz elektronicznym (EU RAR 2000; IPCS 1994; UNEP 2007).

Eter oktabromodifenyłowy zwykle występował w postaci mieszanin technicznych o różnym stopniu ubromowania. Najczęściej stosowane mieszaniny to frakcje: penta-, okta- oraz dekaBDE. Skład poszczególnych frakcji przedstawiono w tabeli 1. (*Hernik i in.* 2007).

Tabela 1.

Skład podstawowych mieszanin polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE)

Produkt techniczny	Procentowa zawartość kongenerów						
	tetraBDE	pentaBDE	heksaBDE	heptaBDE	oktaBDE	nonaBDE	dekaBDE
Penta- Okta- Deka-	24 ÷ 38	50 ÷ 60	4 ÷ 8 10 ÷ 12	44	31 ÷ 35	10 ÷ 11 < 3	< 1 97 ÷ 98
Mieszanina techniczna użyta w badaniach				16,1	61,5	22,4	

Spośród dwunastu możliwych izomerów eteru oktabromodifenyłowego (klasyfikowanych wg IUPAC jako BDE-194 do BDE-205), komercyjne preparaty zawierały zwykle trzy z nich:

- BDE-196 - 2,2',3,3',4,4',5',6 – oktaBDE
- BDE-197 - 2,2',3,3',4,4',6,6' – oktaBDE
- BDE-203 - 2,2',3,4,4',5,5',6 – oktaBDE.

Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, tj.: słabą rozpuszczalność w wodzie, stabilność termiczną i chemiczną oraz zdolność do kumulacji, eter oktabromodifenyloy zaliczono do, tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (*persistent organic pollutants*, POPs). Parlament Europejski zabronił produkcji i stosowania tych związków od 2004 r., z uwagi na możliwość kontaminacji środowiska (dyrektywa 2003/11).

W warunkach przemysłowych podstawowym źródłem narażenia na polibromowane etery difenyloy (PBDE) jest praca w spalarniach odpadów komunalnych oraz przy utylizacji sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Dostępne w piśmiennictwie dane informują zwykle o narażeniu na polibromowane etery difenyloy, bez określenia konkretnych kongenerów czy też mieszanin handlowych, jakie były stosowane. Przy demontażu i utylizacji urządzeń elektronicznych w powietrzu środowiska pracy stężenia polibromowanych eterów difenyloy mogą wynosić 170 ng/m³, przy czym stężenia eteru oktabromodifenyloy (BDE-196 i BDE-197) mogą stanowić około 1 ÷ 4,4% wszystkich polibromowanych eterów difenyloy (*Pettersson-Julander* i in. 2004).

W doświadczeniach na zwierzętach frakcja eteru oktabromodifenyloy wykazywała małą toksyczność (*Szymańska, Bruchajzer* 2012). Związek nie działał drażniąco na skórę i oczy oraz nie powodował uczuleń. Zarówno w doświadczeniach krótkoterminowych, jak i po podawaniu wielokrotnym, u zwierząt obserwowano podobne skutki toksyczne. Najbardziej istotne znaczenie w toksycznym działaniu eteru oktabromodifenyloy mają zmiany czynnościowe w wątrobie i tarczycy, a po narażeniu inhalacyjnym – także zmiany w układzie oddechowym. Eter oktabromodifenyloy nie wykazywał działania mutagennego ani genotoksycznego. U zwierząt laboratoryjnych wpływał niekorzystnie na rozwój płodów. W EPA zaliczono eter oktabromodifenyloy do klasy D, czyli związków nieklasyfikowa-

nych jako kancerogen dla ludzi (IRIS 2003).

Zgodnie z rozporządzeniem 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 1999/45/WE, a także zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r., 1) oraz rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 10.08.2012 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (DzU z dnia 14.09.2012 r., poz. 1018), eter oktabromodifenyloy ma zharmonizowaną na poziomie unijnym klasyfikację i oznakowanie zgodnie z tabelą 3.1. załącznika VI do ww. rozporządzenia:

- klasyfikacja – Repr. 1B; H360Df
- oznakowanie – GHS08, Dgr; H360Df.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował przyjęcie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla frakcji wdychalnej eteru oktabromodifenyloy w powietrzu środowiska pracy na poziomie 0,1 mg/m³, natomiast nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh).

Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania frakcji wdychalnej eteru oktabromodifenyloy w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego. Należy pamiętać, że frakcja eteru oktabromodifenyloy w warunkach narażenia zawodowego nie występuje samodzielnie, może stanowić zaledwie około 1 ÷ 4,4% poziomu wszystkich PBDE (*Pettersson-Julander* i in. 2004).

Konieczne zatem jest zmierzenie stężeń pozostałych polibromowanych eterów difenyloy, a szczególnie frakcji eteru oktabromo-

difenylowego, dla której obowiązuje w Polsce wartość NDS na stanowiskach pracy (*Wesołowski i in.* 2011).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura analityczna

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy agilent technologies 7890B ze spektrometrem mas 5977A (MSD) oraz dozownikiem z podziałem/bez podziału próbki (SS). W badaniu stosowano niepolarną kolumnę ZB 5-HT inferno o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm . Zastosowanie tej kolumny zapewniało specyficzną oznaczanie eteru oktabromodifenylowego (oktaBDE) w stosunku do rozpuszczalnika oraz innych izomerów polibromowanych eterów difenylowych, a dzięki odporności kolumny na wysokie temperatury pozwalało radykalnie skrócić czas analizy.

Odczynniki i materiały

W badaniach stosowano: mieszaninę techniczną eterów oktabromodifenylowych (o zawartości 61,5% oktaBDE), toluen (POCH), filtry z włókna szklanego (Whatman GF/A) wagę analityczną, próbki przeznaczone do pobierania frakcji wdychanej, mikrostrzykawki, szkło laboratoryjne.

Założenia opracowanej metody

Eter oktabromodifenylowy (oktaBDE) – mieszanina techniczna (pochodne oktabromowe eteru difenylowego) – frakcja wdychalna (numer CAS 32536-52-0) nie może być zdefiniowany jako jedna substancja, ponieważ teoretycznie jest możliwe występowanie dwunastu związków (kongenerów) o tej samej masie cząsteczkowej odpowiadającej 801,35 Da. Jest to dominujący jon w klastrze jonów molekular-

nych, odpowiadający cząsteczce zbudowanej z czterech atomów ^{79}Br i czterech atomów ^{81}Br .

Opracowana metoda, bazująca na monitoringu wybranych jonów (SIM), umożliwia oznaczenie wszystkich kongenerów zawierających osiem atomów bromu w cząsteczce. W celu oceny narażenia zawodowego nie jest konieczne ich rozdzielenie, gdyż przyjęta wartość NDS odnosi się do całej frakcji, bez wskazywania konkretnych substancji chemicznych.

Podstawową trudnością metodyczną przy oznaczaniu eteru oktabromodifenylowego jest zakres mas, jakie powinien rejestrować detektor. Jeszcze do niedawna większość spektrometrów mas nie rejestrowało wartości większych niż 800 Da, zatem poniżej masy cząsteczkowej badanych substancji. Klaster jonu molekularnego eteru oktabromodifenylowego składa się co najmniej z siedmiu jonów (793,3570 ÷ 805,3450 Da), które powinny być rejestrowane, gdyż są określone ich teoretyczne udziały (EPA 1994; 2007; 2008). Zwiększa to identyfikację związków zawierających osiem atomów bromu w cząsteczce eteru difenylowego. Proponowana wartość NDS jest na tyle duża, że nie ma potrzeby stosowania wzorców izotopowych w analizie ilościowej, co w znacznym stopniu zmniejsza koszty analiz.

Widma mas kongenerów eteru oktabromodifenylowego o tej samej liczbie atomów bromu są praktycznie jednakowe, a co najważniejsze, pasma jonów molekularnych i macierzystych stanowią, z niewielkim błędem, zawsze ten sam odsetek widma. W przypadku kongenerów o ośmiu i dziewięciu atomach bromu można do analizy ilościowej wykorzystywać pasma jonów macierzystych, a nie jonów molekularnych. Jest to szczególnie przydatne dla

użytkowników detektorów mas, które nie rejestrują masy powyżej 800 Da, a zatem pracują poniżej masy cząsteczkowej kongenerów oktaBDE (801,35 Da) oraz nonaBDE (880,28 Da).

Celowe jest wykorzystanie pasma macierzystego dla okta- i nonaBDE, ponieważ fragmentacja cząsteczek zjonizowanych w pierwszym etapie następuje po odszczepieniu dwóch atomów bromu, co daje pasmo jonu macierzystego o dużej intensywności – zwiększa to zarówno oznaczalność, jak i identyfikację badanych substancji. Zjawisko to dotyczy, co istotne, także kongenerów heptaBDE. Tak więc, po wybraniu odpowiednich jonów metoda staje się jeszcze bardziej specyficzna.

Ponieważ naturalne w porównywalnych proporcjach (^{79}Br stanowi 50,54%, zaś ^{81}Br – 49,46%) w widmie mas obserwuje się symetryczne i regularne klastry jonów zawierających odpowiednią liczbę atomów bromu (rys. 3.). Ta właściwość związków bromu pozwala ich widma bardzo łatwo odróżnić od związków zawierających atom chloru. Stosowanie więc spektrometru mas jest bardzo użyteczne, gdyż np. detektor wychwytu elektronów (ECD) nie rejestruje takich subtelności.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania frakcji wdychalnej eterów oktabromodifenyloowych (mieszaniny izomerów) w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności innych izomerów polibromowanych difenyleterów, z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas.

Jako substancji wzorcowej do opracowania metody użyto preparatu technicznego. Skład badanej mieszaniny przedstawiono w tabeli 1., a chromatogram – na rysunku 1.

Dobór warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdziału chromatograficznego tak dobierano, aby uzyskać piki eteru oktabromo-

difenylowego (oktaBDE) oddzielone od frakcji hepta- i nonaBDE, a także od piku rozpuszczalnika (rys. 1. i 2.). Spodziewany efekt uzyskano, stosując niepolarną kolumnę ZB 5-HT inferno w następujących warunkach pracy aparatury:

1. Parametry pracy kolumny ZB 5-HT inferno:

a) temperatura programowana:

- czas izotermy początkowej 2 min
- szybkość przyrostu temperatury I 20 °C/min
- temperatura izotermy pośredniej 160 °C
- czas izotermy pośredniej 0 min
- szybkość przyrostu temperatury II 40 °C/min
- izoterma końcowa 320 °C
- czas izotermy końcowej 31 min,

b) ciśnienie

- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 40 cm/s.

2. Parametry dozownika typu SS:

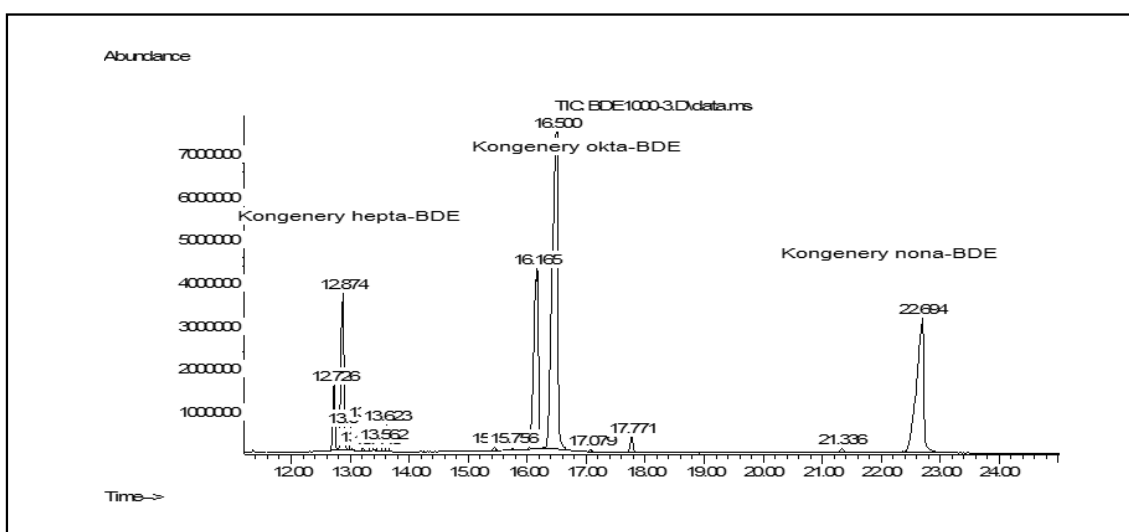
- objętość dozowanej próbki 1 μl
- temperatura dozownika 280 °C
- dzielnik próbki bez podziału próbki
- pojemność dozownika 700 μl .

3. Parametry detektora MS:

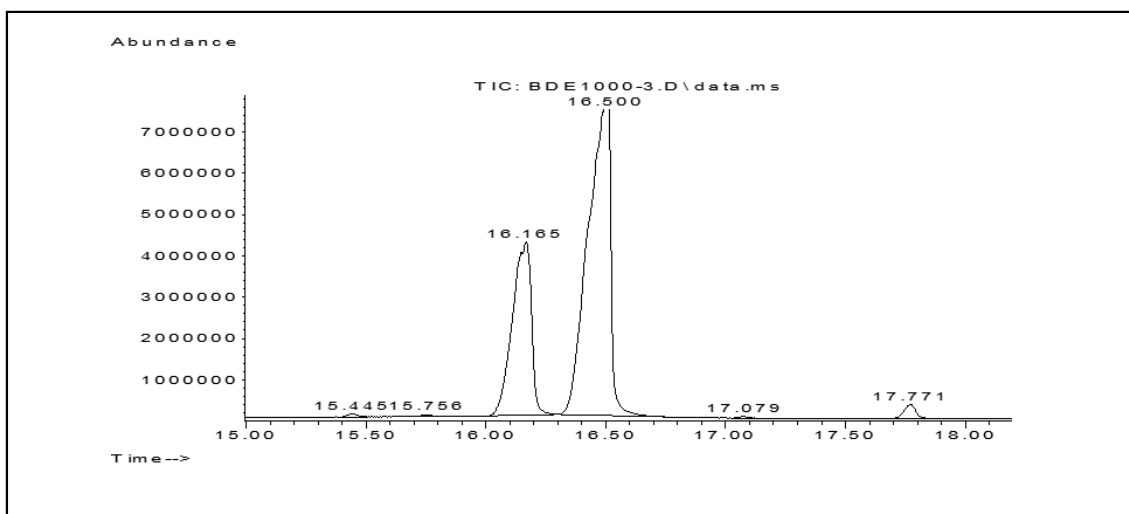
- temperatura linii transferowej 320 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan, SIM
- zakres mas w trybie scan: 100 ÷ 950 Da
- rejestrowane masy w trybie SIM dla frakcji hepta-: 717,0; 719,0; 721,0; 722,0; 723,0; 725,0

- rejestrowane masy w trybie SIM dla frakcji okta-: 795,0; 797,0; 799,0; 801,0; 802,0; 803,0; 805,0
- rejestrowane masy w trybie SIM dla frakcji nona-: 873,0; 875,0; 877,0; 879,0; 880,0; 881,0; 885,0
- napięcie powielacza jonów *autotune* + 400 V.

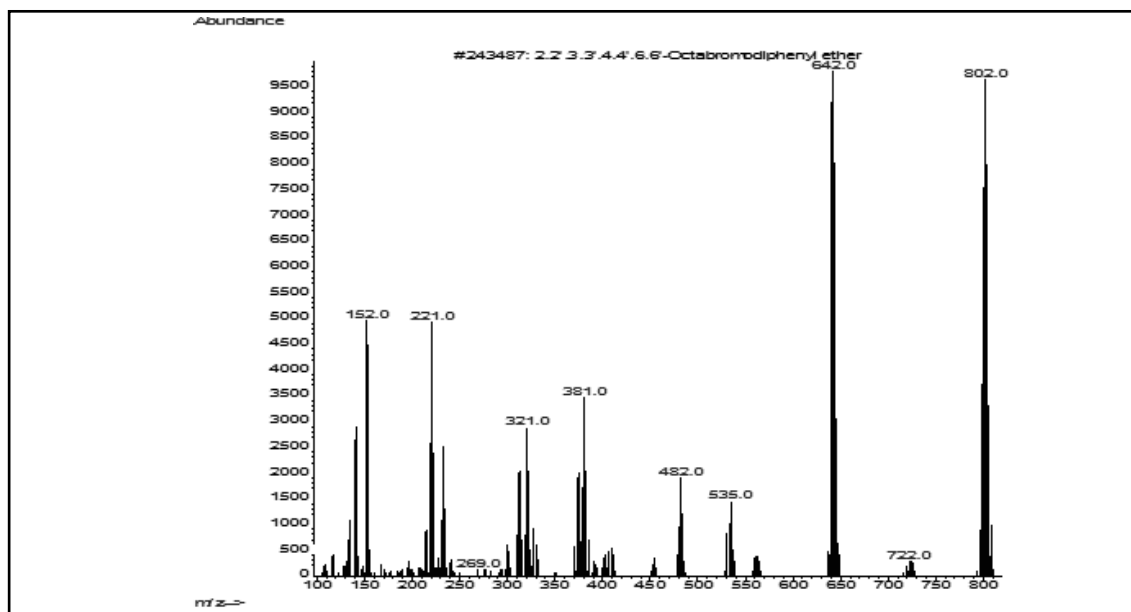
Wstępne badania identyfikacyjne prowadzono w trybie scan, natomiast przy opracowaniu metody ilościowej do oznaczania eteru oktabromodifenylowego wykorzystywano tylko tryb SIM. Chromatogram roztworu wzorcowego eteru oktabromodifenylowego przedstawiono na rysunku 1. i 2., a przykładowe widmo mas jednego z kongenerów na rysunku 3.



Rys. 1. Chromatogram mieszaniny wzorcowej bromowanych eterów difenylowych zawierający frakcje: heptaBDE, oktaBDE oraz nonaBDE



Rys. 2. Fragment chromatogramu zawierający kongenery eteru oktabromodifenylowego (RT 15,445; 15,756; 16,165; 16,500; 17,079; 17,771)



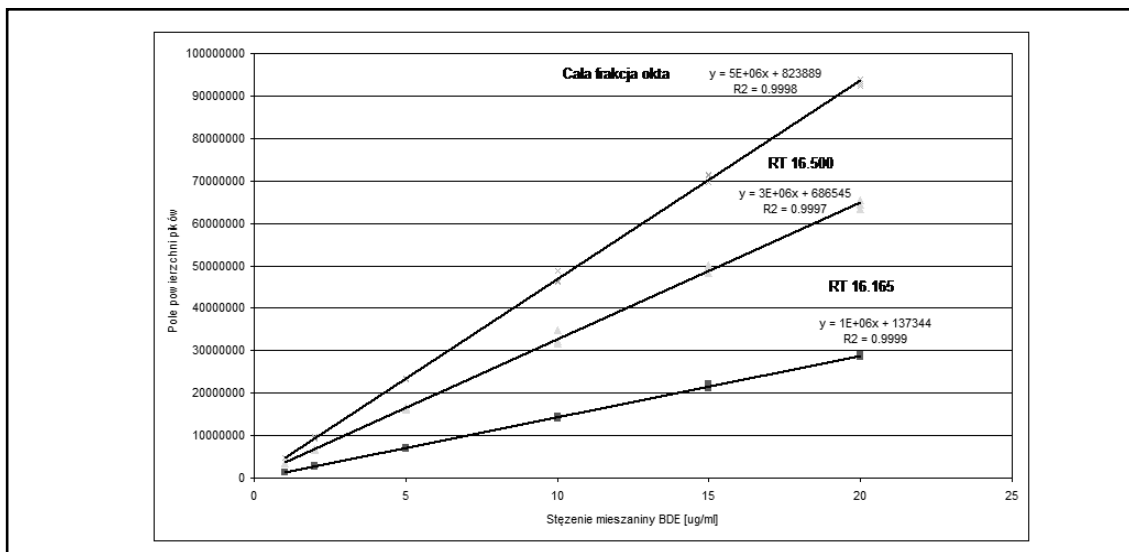
Rys. 3. Widmo mas eteru 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-oktabromodifenylowego (kongeneru BDE 203) z biblioteki widm NIST11

Sporządzanie krzywej wzorcowej

Założono, że próbki powietrza o objętości 200 l będą pobierane za pomocą próbników symulujących sposób, w jaki cząstki zawieszone w powietrzu są wdychane przez nos i usta. Biorąc pod uwagę powyższe, a także to, że proponowana wartość NDS wynosi 0,1 mg/m³, ekstrakcja będzie prowadzona 2 ml rozpuszczalnika, a więc najmniejsze stężenie oznaczanego wzorca powinno wynosić 1 µg/ml, przyjmując dolną granicę oznaczania ilościowego na poziomie około 1/10 NDS.

Celem uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono sześć roztworów eteru oktabromodifenylowego (oktaBDE) w toluenie. Stężenie eteru oktabromodifenylowego w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 1,0; 2,0; 5,0; 10; 15; 20 µg/ml, co odpowiada stężeniom w powietrzu w zakresie 0,01 ÷ 0,2 mg/m³, przy określonych założeniach pobierania próbek powietrza. Roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Wykonano trzy serie wzorcowania. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 4.

Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń, wskazania detektora w funkcji stężenia eteru oktabromodifenylowego mają charakter liniowy, zarówno dla całej frakcji, jak i poszczególnych kongenerów. Dalsze badania oparto na pomiarze sumarycznego prądu jonowego z wybranych jonów klastra jonu molekularnego z wykorzystaniem funkcji sumowania w określonym czasie (15 ÷ 19 min). W tym przedziale czasowym nie pojawiają się kongenery hepta- ani nonaBDE. Współczynnik zmienności 1,531% świadczy o dobrej powtarzalności. Dolna granica badanego zakresu stężeń 1 µg/ml odpowiada stężeniu eteru oktabromodifenylowego w powietrzu 0,01 mg/m³, czyli około 1/10 proponowanej wartości NDS.



Rys. 4. Krzywe wzorcowe wykonane dla całej frakcji eteru oktobromodifenylowego (oktaBDE) oraz wybranych pików w zakresie 1 ÷ 20 µg/ml

Badanie odzysku eteru oktobromodifenylowego z filtra

Zgodnie z przyjętą przez Zespół Ekspertów wartością NDS dla frakcji wdychalnej, założono, że próbki aerozolu będą zatrzymywane na filtrze z włókna szklanego.

Na dziewięć filtrów z włókna szklanego nanoszono mikrostrzykawką po: 20; 100 i 200 µl (po trzy filtry dla każdego badanego stężenia) roztworu wzorcowego eteru oktobromodifenylowego (RWB) – co odpowiada wartościom około: 0,1; 0,5 i 1 NDS – aby po ekstrakcji za pomocą 2 ml rozpuszczalnika, można było uzyskać stężenia odpowiednio: 1,0; 5,0 i 10 µg/ml. Filtry umieszczano

w zakręcanych naczynkach o pojemności 4 ml. Zamknięte naczynka pozostawiano do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzano do naczynek po 2 ml rozpuszczalnika i poddawano działaniu ultradźwięków przez 30 min. Następnie roztwór znad sorbentu przenoszono do wialek autosamlera (2 ml), kapslowano i tak postępowano, jak z roztworami wzorcowymi. Wyniki oznaczeń serii analiz przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zastosowanie filtra z włókna szklanego oraz ekstrakcji za pomocą toluenu zapewnia dobry odzysk pochłoniętego eteru oktobromodifenylowego. Wydajność odzysku wynosi 95,7%.

Tabela 2. Wyznaczenie wydajności odzysku eteru oktobromodifenylowego (oktaBDE) z filtra szklanego za pomocą toluenu

Numer serii	Pole powierzchni pików oktaBDE w roztworach o następującej zawartości oktaBDE w próbce, µg			Średnia
	2	10	20	
Roztwory badane				
I	5 332 341	25 698 604	54 711 228	
II	5 477 946	25 911 504	58 412 886	
III	5 775 403	24 531 259	54 943 574	
Średnia	5 528 563	25 380 455	56 022 563	
Odchylenie standardowe, S	225 826	743 090	2 073 338	
Współczynnik zmienności, CV, %	4,08%	2,93%	3,70%	3,57%

cd. tab. 2.

Numer serii	Pole powierzchni pików oktaBDE w roztworach o następującej zawartości oktaBDE w próbce, µg			Średnia
	2	10	20	
Roztwory:				
I	5 807 558	25 866 722	57 029 501	
II	5 555 385	27 189 301	59 947 241	
III	5 845 347	27 091 770	58 790 417	
Średnia	5 736 097	26 715 931	58 589 053	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	157637	737 051	1 469 256	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	2,75%	2,76%	2,51%	2,67%
Odzysk, %	96,4%	95,0%	95,6%	95,7%

Wyznaczanie maksymalnej objętości próbki powietrza

Badania prowadzono, przepuszczając znane objętości powietrza przez filtr z włókna szklanego, na który naniesiono 20 µg eteru oktabromodifenylowego (oktaBDE). Oznaczano zawartość eteru oktabromodifenylowego na filtrze i obliczano współczynnik odzysku po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń

przedstawiono w tabeli 3. Dane te wskazują, iż pobranie nawet 2,5-krotnie większej niż założona objętości powietrza, nie powoduje wymywania badanych substancji z sorbentu. W omawianej metodzie analitycznej, z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego i założonego zakresu oznaczania ilościowego, proponuje się pobieranie próbek powietrza o objętości 200 l, choć można ją zwiększyć do 500 l bez strat analitu.

Tabela 3.

Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego eteru oktabromodifenylowego z filtra

Numer serii	Pole powierzchni pików oktaBDE (20 µg) po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l			
	0	100	200	500
I	51 975 667	52 635 020	5 199 3004	54 878 991
II	53 492 241	54 711 228	51 796 955	51 826 789
III	52 196 396	56 510 361	54 382 247	55 512 479
IV	55 221 435	54 481 863	55 735 222	54 128 963
V	53 123 977	58 737 595	55 476 513	51 264 552
VI	54 326 467	53 171 072	53 856 029	58 144 239
Średnia	53 389 364	55 041 190	53 873 328	54 292 669
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	1 243 975	2 259 672	1 681 850	2 527 574
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	2,33%	4,11%	3,12%	4,66%
Odzysk, %	100,0%	103,1%	100,9%	101,7%

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek

Trwałość próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w sposób następujący: na filtr z włókna szklanego naniesiono 200 µl roztworu eteru oktabromodifenylowego (oktaBDE) w rozpuszczalniku, tak by jego za-

wartość wynosiła 20 µg. Zabezpieczone filtry umieszczano w chłodziarce (w temp. około +4 °C) i analizowano w kilku odstępach czasowych. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że pobrane próbki powietrza można przechowywać w chłodziarce (+4 °C) nawet do 30 dni bez znaczących strat analitu.

Tabela 4.
Badanie trwałości próbek eteru oktabromodifenylowego (oktaBDE) przechowywanych w chłodziarce (w temp. +4 °C)

Numer serii	Pole powierzchni pików oktaBDE, po upływie następującego czasu, doby			Średnia	
	0	7	14		30
20 µg/ml oktaBDE	I	50 069 742	55 847 963	72 111 539	49 905 873
nanoszone na sorbent	II	48 971 111	59 114 598	68 211 812	51 367 089
eluowane 2 ml toluenu	III	52 121 478	58 441 287	69 441 230	48 001 547
Średnia		50 387 444	57 801 283	69 921 527	49 758 170
Odchylenie standardowe, <i>S</i>		1 599 032	1 724 799	1 993 736	1 687 626
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %		3,17%	2,98%	2,85%	3,39%
Roztwór porównawczy oktaBDE: 10 µg/ml	I	51 611 180	59 742 272	71 873 697	52 000 110
	II	52 592 333	59 009 958	73 144 603	50 279 590
	III	51 845 790	60448416	70 589 255	5 157 3045
Średnia		52 016 434	59 733 549	71 869 185	51 284 248
Odchylenie standardowe, <i>S</i>		512 352	719 269	1 277 680	89 5879
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %		0,98%	1,20%	1,78%	1,75%
Odzysk, %		96,9%	96,8%	97,3%	97,0%

Specyficzność

Zastosowana do opracowania metody niepolarna kolumna ZB 5-HT inferno o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 µm umożliwia oddzielenie frakcji eteru oktabromodifenylowego (oktaBDE) od innych izomerów polibromowanych eterów difenylowych oraz rozpuszczalnika. Ponadto, określenie stosunku jonów izotopowych typu $m+6/m+8$, czyli jonów 799.3510/801.3490, którego wartość teoretyczna wynosi 0,82, powinna się mieścić w granicach $0,70 \div 0,94$ wg metody EPA 1614 (EPA 2007), co pozwala w pełni potwierdzić tożsamość badanych substancji.

Należy pamiętać, że frakcja eteru oktabromodifenylowego w warunkach narażenia zawodowego nie występuje samodzielnie, może stanowić zaledwie około $1 \div 4,4\%$ poziomu wszystkich PBDE (Pattersson-Julander i in. 2004). Konieczne zatem jest zmierzenie pozostałych polibromowanych eterów difenylowych, a szczególnie frakcji pentaBDE (Weśółowski i in. 2011), dla której obowiązuje w Polsce wartość NDS na stanowiskach pracy.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482: 2012 (11).

Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy metody od 1/10 do 2 wartości NDS
- krzywe kalibracyjne o wartości współczynnika korelacji $r = 0,999$, świadczą o liniowości wskazań detektora chromatografu gazowego w badanym zakresie stężeń
- granice wykrywalności i oznaczalności eteru oktabromodifenylowego (oktaBDE)
- całkowitą precyzję i względną niepewność całkowitą metody.

Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} 0,109 µg/ml

– granica oznaczalności, X_{ozn}	0,365 µg/ml	– niepewność całkowita metody	15,94%.
– całkowita precyzja badania, V_c	5,80%		

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania frakcji wdychalnej eteru oktabromodifenyloвого (oktaBDE) w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej ze spektrometrią mas.

Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- pobieranie frakcji wdychalnej za pomocą przeznaczonych do tego próbników (zaopatrzonych w filtr z włókna szklanego) zapewnia ilościowe wyodrębnienie frakcji wdychalnej eteru oktabromodifenylowego z badanego powietrza
- próbki przechowywane w chłodziarce bez dostępu światła są trwałe co najmniej 30 dni
- dobrano parametry oznaczania chromatograficznego: do oznaczania wytypowano kolumnę ZB 5-HT inferno o długości 30 m, średnicy 0,25 mm

i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 µm, a do detekcji – detektor mas pracujący w trybie SIM, co umożliwia selektywne oznaczanie eteru oktabromodifenylowego w obecności substancji współwystępujących.

Opracowana metoda oznaczania eteru oktabromodifenylowego może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i oceny stwarzanego przez te związki ryzyka zawodowego.

W celu dokonania pełnej oceny narażenia zawodowego konieczne jest zmierzenie stężeń pozostałych polibromowanych eterów difenylowych, a szczególnie frakcji pentaBDE (Wesółowski i in. 2011).

PIŚMIENNICTWO

Dyrektywa 2003/11/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 lutego 2003 r. zmieniająca po raz dwudziesty czwarty dyrektywę Rady 76/769/EWG w sprawie ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji u preparatów niebezpiecznych (eter pentabromodifenyłu, eter oktabromodifenyłu).

EU RAR, European Union Risk Assessment Report. Diphenyl ether, octabromo derivative (octabromodiphenyl ether). CAS nr: 32536-52-0, EINCES nr: 251-087- 9. Risk Assessment. Institute for Health and Consumer Protection. European Chemicals Bureau. United Kingdom, European Communities 2003.

Hernik A., Góralczyk K., Czaja K., Strusiński P., Korcz W., Ludwicki J.K. (2007) Polibromowane difenyloetery (PBDE) – nowe zagrożenia? Rocznik Państwowego Zakładu Higieny 58(2), 403–415.

IPCS, International Programme on Chemical Safety (1994) Brominated diphenyl ethers. Environmental Health Criteria 162. Geneva, World Health Organization.

IRIS, Integrated Risk Information System (2003) Octabromodiphenyl ether. [Komputerowa zintegrowana baza komputerowa].

- Masten S.* (2001) Technical pentabromodiphenyl ether (32534-81-9), technical octabromodiphenyl ether (32536-52-0), 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (5436-43-1), 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (60348-60-9), 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (68631-49-2). Review of toxicological literature. North Carolina, Research Triangle Park.
- EPA (1994) Method 1613. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS.
- EPA (2007) Method 1614. Brominated diphenyl ether in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS.
- EPA (2008) Method 1668B. Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS.
- Pettersson-Julander A., van Bavel B., Engwall M., Westberg H.* (2004) Personal air sampling and analysis of polybrominated diphenyl ethers and other bromine containing compounds at an electronic recycling facility in Sweden. *J. Environ. Monit.* 6, 874–880.
- PN-EN 482: 2012 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- Szymańska J.A., Bruchajzer E.* (2012) Eter oktabromodifenyłowy – mieszanina izomerów 2,2',3,3',4,4',5',6-, 2,2',3,3',4,4',6,6'- i 2,2',3,4,4',5,5',6- – frakcja wdychalna. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 3(73), 5–35.
- UNEP, United Nations Environment Programme (2007) Draft risk management evaluation: commercial oktabromodiphenyl ether. Geneva, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, UNEP/POPS/POPRC.3/14.
- Wesołowski W., Kucharska M., Gromiec J.* (2011) Eter pentabromodifenyłowy (mieszanina izomerów) – metoda oznaczania. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 1(67), 107–114.

**PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA ETERU
OKTABROMODIFENYLOWEGO (MIESZANINY IZOMERÓW)
METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ ZE SPEKTROMETRIĄ MAS**

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń frakcji wdychalnej eteru oktabromodifenyłowego (oktaBDE) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-epidemiologicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczania nie posiadają one takich samych czasów retencji jak eter oktabromodifenyłowy.

Należy pamiętać, że w badanym środowisku mogą występować inne bromowane pochodne eterów difenyłowych, których stężenia powinny być zmierzone, a szczególnie frakcji pentaBDE. W tym celu należy zastosować metodę odpowiednią do tego zadania.

Najmniejsze stężenie eteru oktabromodifenyłowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,01 mg/m³ powietrza.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na: zatrzymaniu frakcji wdychalnej eterów oktabromodifenyłowych na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji toluenem

i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości, co najmniej cz.d.a. i mieszaninę eterów oktabromodifenyłowych używaną na danym stanowisku pracy.

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Eter oktabromodifenyłowy

Stosować według punktu 4.

5.2. Toluen

Stosować według punktu 4., a jako gaz nośny stosować hel.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy oktaBDE

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml, należy odważyć około 1,7 mg miesza-

niny technicznej o zawartości 61,5% frakcji eterów oktabromodifenylowych lub taką ilość mieszaniny o innej zawartości eterów oktabromodifenylowych, ażeby końcowa ilość eterów oktabromodifenylowych wyniosła około 1 mg, następnie uzupełnić do kreski toluenem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładne stężenie eterów oktabromodifenylowych w 1 mililitrze roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany bez dostępu światła (w temp. 4 °C), w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 30 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze eteru oktabromodifenylowego

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do sześciu 2 ml naczynek odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., w mikrolitrach: 10; 20; 50; 100; 150 i 200, następnie za pomocą mikrostrzykawki uzupełnić toluenem wg punktu 5.2. do 1 ml, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość eterów oktabromodifenylowych w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 1,0; 2,0; 5,0; 10; 15; 20; co po pobraniu próbki powietrza o objętości 200 l, ekstrakcji 2 ml rozpuszczalnika odpowiada stężeniom od 0,01 mg/m³ do 0,2 mg/m³.

Roztwory wymienione w punkcie 5.5. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.5. Filtry z włókna szklanego

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm i średnicy porów 1,6 µm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas

Stosować chromatograf gazowy z: spektrometrem mas (pozwalającym na mierzenie mas powyżej 800 Da), programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chro-

matografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputerem.

6.2. Kolby

Stosować kolby miarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział eterów oktabromodifenylowych od izomerów hepta- i nona- eterów bromodifenylowych, toluenu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane do cieczy, o pojemności od 10 do 1000 µl.

6.5. Naczynka

Stosować szczelnie zamykane naczynka o pojemności 2 i 4 ml.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

6.7. Próbniki do pobierania frakcji wdychalnej

Stosować próbki, przeznaczone do pobierania frakcji wdychalnej.

6.8. Łaźnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN Z 04008-07. W miejscu pobierania próbki umieścić filtr z włókna szklanego w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej. Pobrane próbki powietrza zabezpieczyć i do czasu analizy przechowywać w chłodziarce bez dostępu światła. Tak przechowywane próbki zachowują trwałość przez 30 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

1. Parametry pracy kolumny ZB 5-HT inferno: 879,0; 880,0; 881,0;
 a) temperatura programowana: 885,0
- czas izotermi początkowej 2 min
 - szybkość przyrostu temperatury I 20 °C/min
 - temperatura izotermi pośredniej 160 °C
 - czas izotermi pośredniej 0 min
 - szybkość przyrostu temperatury II 40 °C/min
 - izoterma końcowa 320 °C
 - czas izotermi końcowej 31 min,
- b) ciśnienie:
- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 40 cm/s.
2. Parametry dozownika typu SS:
- objętość dozowanej próbki 1 µl
 - temperatura dozownika 280 °C
 - dzielnik próbki bez podziału próbki
 - pojemność dozownika 700 µl.
3. Parametry detektora MS:
- temperatura linii transferowej 320 °C
 - temperatura źródła jonów 230 °C
 - temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
 - rodzaj jonizacji EI
 - rejestrowane jony dodatnie
 - tryb pracy scan, SIM,
 - zakres mas w trybie scan: 100-950 Da,
 - rejestrowane masy w trybie SIM dla frakcji hepta-: 717,0; 719,0; 721,0; 722,0; 723,0; 725,0
 - rejestrowane masy w trybie SIM dla frakcji okta-: 795,0; 797,0; 799,0; 801,0; 802,0; 803,0; 805,0
 - rejestrowane masy w trybie SIM dla frakcji nona-: 873,0; 875,0; 877,0;
- napięcie powielacza jonów *autotune* + 400V.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika, wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości eterów oktabromodifenyloowych wyrażone w miligramach (mg) w 1 ml roztworu wzorcowego, a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików wg wskazań integratora.

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

10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 7., filtr z włókna szklanego przenieść do 4 ml naczynek wg punktu 6.5. Naczynka szczelnie zamknąć i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 2 ml toluenu wg punktu 5.2. Naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 30 min. Po tym czasie roztwór nad sorbentu przenieść do 2 ml naczynek i szczelnie zamknąć. W celu wykonania oznaczenia pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl badanego roztworu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej we-

dług punktu 9. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora, obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów, a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość eterów oktabromodifenyłowych w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

W pięciu naczynkach (4 ml) wg punktu 6.5. umieścić filtr z włókna szklanego wg punktu 5.6. i następnie dodać po 200 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia.

Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 2 ml toluenu wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 10., czyli umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 30 min, a następnie przenieść roztwór z nad sorbentu do 2 ml naczynek. Jednocześnie wykonać oznaczenie badanych substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie do 1 ml toluenu 100 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8.

Współczynnik odzysku eterów oktabromodifenyłowych (d) obliczyć według wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików eteru oktabromodifenyłowego z chromatogramów roztworu po ekstrakcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasach retencji eteru oktabromodifenyłowego z chromatogramów roztworu

kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików eteru oktabromodifenyłowego z chromatogramów roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika odzysku eterów oktabromodifenyłowych (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik odzysku należy zawsze wyznaczać dla nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie eterów oktabromodifenyłowych (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny według wzoru:

$$X = \frac{m \cdot 2}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m – masa eteru oktabromodifenyłowego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- 2 – współczynnik wynikający z objętość rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji próbki,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w metrach sześciennych,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona według punktu 11.