

# Pentachlorofenol

## Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej<sup>1</sup>

### Pentachlorophenol

### Determination in workplace air by means of high performance liquid chromatography

---

dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI  
<https://orcid.org/0000-0002-0542-8538>  
e-mail: [slawomir.brzeznicki@imp.lodz.pl](mailto:slawomir.brzeznicki@imp.lodz.pl)  
mgr MARZENA BONCZAROWSKA  
<https://orcid.org/0000-0003-3612-0656>  
e-mail: [marzena.bonczarowska@imp.lodz.pl](mailto:marzena.bonczarowska@imp.lodz.pl)  
Instytut Medycyny Pracy  
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera  
91-348 Łódź  
ul. Św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS: 87-86-5

**Słowa kluczowe:** pentachlorofenol, powietrze na stanowiskach pracy, metoda analityczna, wysokosprawna chromatografia cieczowa, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

**Keywords:** pentachlorophenol, workplace air, analytical method, high performance liquid chromatography, health sciences, environmental engineering.

#### Streszczenie

W temperaturze pokojowej pentachlorofenol (PCF) jest krystalicznym ciałem stałym o zapachu fenolu. Jest substancją bardzo dobrze rozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych (eterze dietylowym, acetonie, tetrachlorku węgla i metanolu). Słabo rozpuszcza się w wodzie. Pentachlorofenol jest wykorzystywany jako: fungicyd, insektycyd oraz jako nieselektywny herbicyd

(defoliant) w uprawach bawełny oraz jako środek bakteriostatyczny w przemyśle: skórzanym, tekstylnym i papierniczym. Był również stosowany jako trwałe środki konserwujące do drewna i stosowanych w budownictwie wyrobów drewnianych. Narażenie zawodowe może powodować: podrażnienia błon śluzowych górnych dróg oddechowych i oczu, zmiany skórne,

<sup>1</sup> Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, dofinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Naukowe Centrum Badań i Rozwoju.

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

zmiany ze strony układu nerwowego (bezsennaść, bóle i zawroty głowy, neurastenię i depresję). Ostre zatrucie pentachlorofenolem może wywołać: obrzęk płuc, niewydolność krążeniowo-oddechową a nawet zgon. Podejrzewa się także, że pentachlorofenol ma działanie rakotwórcze.

Celem pracy było opracowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania pentachlorofenolu w powietrzu na stanowiskach pracy, spełniającej wymagania normy PN-EN 482 i umożliwiającej pomiar jego stężeń, a następnie pozwalającej na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Zasada metody polega na: zatrzymaniu obecnego w powietrzu pentachlorofenolu na adsorbencie zawartym w rurce sorpcyjnej (żywicy XAD 7) poprzedzonym filtrem z włókna szklanego, ekstrakcji pentachlorofenolu metanolem i chromatograficznym oznaczeniu stężeń tego związku techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Zastosowanie do oznaczania pentachlorofenolu kolumny analitycznej wypełnionej modyfikowanym

(CN) żelem krzemionkowym, eluowanej mieszaniną 0,1-procentowego kwasu fosforowego w acetonitrylu i 0,1-procentowego kwasu fosforowego w wodzie (6:4 v/v), zapewnia możliwość selektywnego oznaczenia pentachlorofenolu w obecności innych związków należących do grupy nitro- i chlorofenoli. Metoda jest liniowa ( $r = 0,9997$ ) w zakresie stężeń  $0,625 \div 12,5 \mu\text{g/ml}$ , co odpowiada zakresowi  $0,05 \div 1,0 \text{ mg/m}^3$  dla próbki powietrza o objętości 25 l. Wydajność ekstrakcji pentachlorofenolu z filtrów wynosi 95%, a pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 14 dni. Opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania normy PN-EN 482.

Metoda oznaczania pentachlorofenolu 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.

## Summary

Pentachlorophenol (PCF) in room temperature is a crystalline solid with phenol-like odor. It is soluble in most organic solvents (diethyl ether, acetone, carbon tetrachloride, methanol). It is slightly soluble in water. Pentachlorophenol is used as a fungicide, insecticide and as non-selective herbicide (defoliant) in cotton crops. It is also used as antimicrobial agent in leather, paper and textile industry. It has been widely used as wood preservative in wood and construction industry. Occupational exposure to pentachlorophenol may cause irritation of mucous membranes of the eyes and the upper respiratory tract and skin lesions. It may also lead to changes in the central nervous system like headache, insomnia, vertigo and depression. Acute poisoning may cause pulmonary edema, cardio-respiratory disorder and even death. Pentachlorophenol is also suspected to be carcinogenic to humans. The aim of this study was to develop and validate a sensitive method for determining pentachlorophenol concentrations in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard No. PN-EN 482. The study was performed using a liquid chromatograph with spectrophotometric detection. All chromatographic analysis were performed with Zorbax SB-CN  $250 \times 4.6 \text{ mm}$  analytical column, which was eluted with mixture of 0.1% phosphoric acid in acetonitrile and

0.1% phosphoric acid in water (6:4 v/v). The method is based on the collection of pentachlorophenol on XAD 7 resin preceded by a glass fiber filter, extraction with methanol and chromatographic determination of resulted solution with HPLC technique. The method is linear ( $r = 0.9997$ ) within the investigated working range  $0.625\text{--}12.5 \mu\text{g/ml}$  ( $0.05\text{--}1.0 \text{ mg/m}^3$  for a 25-L air sample). The calculated limit of detection (*LOD*) and limit of quantification (*LOQ*) were  $0.014 \mu\text{g/ml}$  and  $0.048 \mu\text{g/ml}$ , respectively. The average extraction efficiency of pentachlorophenol from filter and XAD 7 amounted to 95% and samples stored in refrigerator are stable for 14 days. The analytical method described in this paper enables determination of pentachlorophenol in workplace air. The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. PN-EN 482. The method can be used for assessing occupational exposure to pentachlorophenol and associated risk to workers' health. The developed method of determining pentachlorophenol has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

## WPROWADZENIE

Pentachlorofenol (PCF) na skalę przemysłową jest otrzymywany w drodze bezpośredniego katalitycznego chlorowania fenolu w rosnącej temperaturze (do 200 °C) lub w reakcji zasadowej hydrolizy heksachlorobenzenu. W temperaturze pokojowej pentachlorofenol jest krystalicznym ciałem stałym (temperatura jego topnienia to 191 °C) o zapachu fenolu. Jest substancją bardzo dobrze rozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych (eterze dietylowym, acetonie, tetrachloroku węgla i metanolu). Słabo rozpuszcza się w wodzie. Rozpuszczalność pentachlorofenolu w wodzie w temperaturze 20 °C wynosi 14 mg/l. Pentachlorofenol jest wykorzystywany jako: fungicyd, insektycyd oraz jako nieselektywny herbicyd (defoliant) w uprawach bawełny oraz jako środek bakteriostatyczny w przemyśle skórzanym, tekstylnym i papierniczym. Był również stosowany jako trwały środek konserwujący do drewna i stosowanych w budownictwie wyrobów drewnianych (płyt pilśniowych, sklejki, słupów telegraficznych, belek itp.). Pentachlorofenol był jednym ze składników (obok innych chlorowanych fenoli, polifenoli i chlorowanych naftalenów) stosowanego powszechnie w XX wieku chemicznego środka ochrony drewna znanego pod nazwą Ksylamit.

Działanie ostre pentachlorofenolu objawia się: silnym osłabieniem, podrażnieniem błon śluzowych

i skóry, zmianami częstości oddechu, zmianami ciśnienia krwi (wzrostem a następnie spadkiem), gorączką oraz uszkodzeniem nerek i wątroby. Ostre zatrucie pentachlorofenolem może wywołać: obrzęk płuc, niewydolność krążeniowo-oddechową i zgon. Narażenie zawodowe może powodować: podrażnienia błon śluzowych górnych dróg oddechowych i oczu, zmiany skórne, zmiany ze strony układu nerwowego (bezsensowność, bóle i zawroty głowy, neurastenię i depresję), (HSDB 2010; Rolecki 1988; Witczak i in. 2006). Eksperti Międzynarodowej Agencji ds. Badań nad Rakiem (IARC) początkowo zaklasyfikowali pentachlorofenol jako czynnik przypuszczalnie rakotwórczy dla ludzi (grupa 2B), (IARC 1999), ale w 2016 roku, po ponownej ewaluacji danych, zaliczyli ten związek do grupy 1, tj. do grupy substancji rakotwórczych dla ludzi (IARC 2016). W Unii Europejskiej jest klasyfikowany jako czynnik rakotwórczy kategorii 2. Klasyfikację oraz oznakowanie pentachlorofenolu zgodne z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE), zwanego rozporządzeniem CLP, przedstawiono w tabeli 1. (Rozporządzenie... 2008).

**Tabela 1.**  
**Klasyfikacja i oznakowanie pentachlorofenolu zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi**

Klasyfikacja zagrożenia i kody kategorii	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Carc. 2 Rakotwórczość (kat. 2)	H 351: Podejrzewa się, że powoduje raka.
Acute Tox. 2 Toksyczność ostra – droga oddechowa (kat. 2)	H330: Wdychanie grozi śmiercią.
Acute Tox. 3 Toksyczność ostra – skóra (kat. 3)	H311: Działa toksycznie w kontakcie ze skórą.
Acute Tox. 3 Toksyczność ostra – droga pokarmowa (kat. 3)	H301: Działa toksycznie po połknięciu.
Eye Irrit. 2 Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy (kat. 2)	H319: Działa drażniąco na oczy.
STOT SE 3 Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kat. 3)	H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
Skin Irrit. 2 Działanie żrące/drażniące na skórę (kat. 2)	H315: Działa drażniąco na skórę.
Aquatic Acute 1 Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie ostre (kat. 1)	H400: Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
Aquatic Chronic 1 Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie przewlekłe (kat. 1)	H410: Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) dla pentachlorofenolu wynoszą odpowiednio 0,5 oraz 1,5 mg/m<sup>3</sup> (Rozporządzenie... 2018).

Metodyka oznaczania pentachlorofenolu w środowisku pracy została opisana w Polskiej Normie PN-Z-04052-03:1980, która – ze względu na niespełnienie obecnych wymogów normy PN-EN 482

w aspekcie czułości oznaczeń ( $1/_{10}$  wartości NDS) – została wycofana.

Celem pracy było opracowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania pentachlorofenolu w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej pomiary jego stężeń, a następnie pozwalającej na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Metoda badań

Z danych literaturowych wynika, że do oznaczania pentachlorofenolu w powietrzu są stosowane takie techniki chromatograficzne, jak: chromatografia gazowa (Amendola i in. 2017; Becker i in. 2002; Camino-Sanchez i in. 2013; Kuck 1993; Zacho 2014) wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją spektrofotometryczną (HPLC-UV), (NIOSH 1994; OSHA 1982) lub wysokosprawna chromatografia cieczowa z tandemową detekcją mas (HPLC/MS/MS), (Han i in. 2005; Su, Zhang 2011). Relatywnie wysoka wartość NDS dla pentachlorofenolu (0,5 mg/m<sup>3</sup>) umożliwia zastosowanie w oznaczeniach ilościowych techniki HPLC-UV. Do pobierania próbek powietrza stosowano różne media, takie jak: filtry bibułowe (PN-80-Z-04052/03), filtr celulozowy w połączeniu z płuczką z glikolem etylenowym (NIOSH 1994), Tennax GR (Camino-Sanchez i in. 2013), żel krzemionkowy (Kuck 1993), filtr z włókna szklanego połączony z rurką z żywicą XAD7 (OSHA 1982). Z analizy danych literaturowych wynika, że wysoki odzysk pentachlorofenolu z medium pochłaniającego (około 1) zapewnia zastosowanie: płuczek z glikolem etylenowym, rurek z Tennaxem lub rurek z żywicą XAD7. Z uwagi na niedogodności związane z pobieraniem próbek powietrza za pomocą płuczek oraz bardzo wysoką ceną zakupu żywicy Tennax GR zdecydowano o wykorzystaniu w dalszych pracach żywicy XAD 7.

Pozostałe założenia opracowywanej metody były następujące:

- pobór dwóch próbek powietrza w ciągu zmiany roboczej,
- objętość próbki powietrza: około 25 l,
- zakres pomiarowy: 0,625 ÷ 12,5 µg/ml, co odpowiada zakresowi 0,05 ÷ 1,0 mg/m<sup>3</sup>.

### Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf cieczowy Waters Alliance 2695 wyposażony w: poczwórny system pomp wysokociśnieniowych, detektor diodowy (UV-VIS) Waters 2996, termostat kolumny analitycznej, automatyczny dozownik próbek i komputer z programem sterowania i akwizycji danych. Rozdziałów chromatograficznych dokonywano na kolumnie analitycznej Zorbax SB-CN o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm wypełnionej modyfikowanym chemicznie żelem krzemionkowym o średnicy ziaren 5 µm.

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory indywidualne SKC umożliwiające pobór próbek powietrza ze strumieniem objętości 0,125 l/min.

Do odważania odczynników i substancji wzorcowych stosowano wagę analityczną Sartorius Research, a do ekstrakcji wykorzystano wytrząsarkę mechaniczną GRANT-BIO PTR-35.

### Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano: pentachlorofenol (Merck), kwas fosforowy (Merck), metanol do HPLC (JT Baker), acetonitryl do HPLC (JT Baker), wodę do HPLC (18,2 Ω) oraz żywicę XAD 7 (Merck) i filtry z włókna szklanego Whatman GF/A o średnicy 6 mm i średnicy porów 1,6 µm. Do przygotowania roztworów wykorzystywano typowe szkło laboratoryjne (kolby miarowe, pipety, zlewki), a do oczyszczania ekstraktów – filtry strzykawkowe z membraną z PTFE o średnicy 13 mm i o średnicy porów 0,45 µm.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

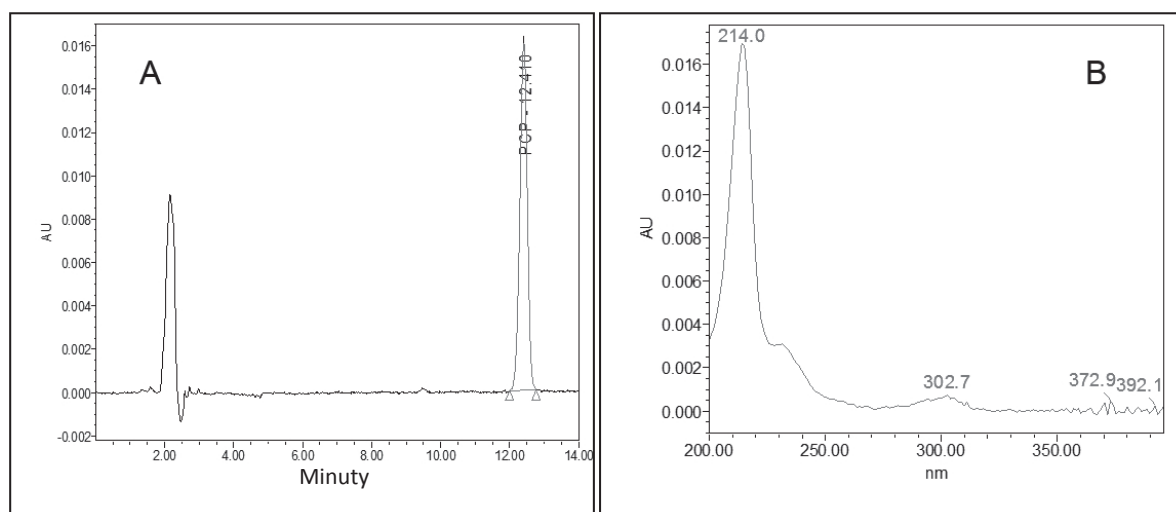
### Dobór optymalnych warunków rozdziału chromatograficznego

Badania dotyczące liniowości metody oraz optymalnych warunków analizy (selektywności) pentachlorofenolu techniką L-UV-VIS wykonywano z użyciem kolumny analitycznej Zorbax SB-CN (250 × 4,6 mm, ziarno 5 μm). Badania: odzysku, precyzji oznaczeń, granic wykrywalności i oznaczania ilościowego oraz trwałości próbek i roztworów wykonywano przy zastosowaniu kolumny Ascentis RP Amide (150 × 3, ziarno 5 μm). Jako fazy ruchomej używano mieszaniny acetonitrylu i wody z dodatkiem 0,1-procentowego kwasu fosforowego w proporcjach 6: 4 (Zorbax SB-CN) oraz 3: 7 (Ascentis RP Amide). Doboru optymalnej długości fali analitycznej dla pentachlorofenolu dokonano na podstawie analizy widma UV metanolowego roztworu pentachlorofenolu w zakresie 200 ÷ 400 nm.

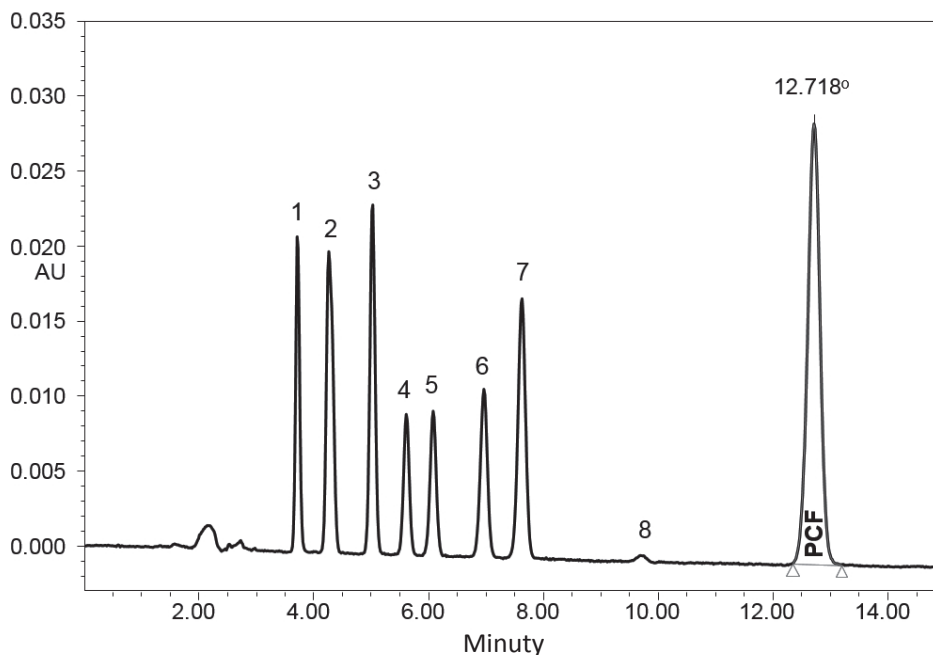
Optymalne warunki pracy stosowanego podczas opracowywania metody zestawu HPLC-UV podano w tabeli 2. Przykładowy chromatogram wzorca pentachlorofenolu i widmo UV tego związku przedstawiono na rysunku 1. Z analizy widma pentachlorofenolu w zakresie 200 ÷ 400 nm wynika, iż maksymalną czułość oznaczeń można osiągnąć przy długości fali analitycznej  $\lambda = 214$  nm. Zastosowanie w oznaczeniach pentachlorofenolu kolumny Zorbax SB-CN i podanych w tabeli 2. parametrów pracy chromatografu cieczowego pozwala na selektywne oznaczenie pentachlorofenolu w obecności innych związków z grupy chloro- i nitrofenoli. Przykładowy chromatogram mieszaniny pentachlorofenolu i innych chlorofenoli przedstawiono na rysunku 2.

**Tabela 2.**  
Warunki pracy chromatografu cieczowego z detektorem UV-VIS

Kolumna analityczna	Zorbax SB-CN 250 × 4,6 mm × 5 μm
Faza ruchoma (izokratycznie)	0,1-procentowy kwas fosforowy w acetonitrylu ÷ 0,1-procentowy kwas fosforowy w wodzie 60 ÷ 40
Natężenie przepływu fazy ruchomej	0,3 ml/min
Temperatura kolumny	40 °C
Długość fali analitycznej	214 nm
Objętość próbki	10 μl



**Rys. 1.** Chromatogram (A) i widmo UV wzorca pentachlorofenolu (B) w zakresie 200 ÷ 400 nm



**Rys. 2.** Chromatogram mieszaniny chlorofenoli i nitrofenoli: 1) 4-chloro-3-metylofenol, 2) *m*-krezol, 3) 2,4-dichlorofenol, 4) 2-metylo-4,6-dinitrofenol, 5) 2-nitrofenol, 6) 4-nitrofenol, 7) fenol, 8) 2,6,6-trichlorofenol, pentachlorofenol; na kolumnie Zorbax SB-CN 250 × 4,6 mm × 5 μm; detektor UV-VIS, λ = 214 nm

### Badanie warunków pobierania próbek powietrza do oznaczeń pentachlorofenolu

Do wyznaczenia współczynnika odzysku pentachlorofenolu z rurek poddanych aeracji przygotowano trzy serie po sześć rurek z żywicą XAD 7 oraz z filtrem szklanym, na które naniesiono po 20 μl roztworów wzorcowych pentachlorofenolu o stężeniach: 62,5; 625 i 1 250 μg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika rurki z naniesionym wzorcem pentachlorofenolu łączono szeregowo z drugą rurką wypełnioną 175 mg żywicy i przepuszczono powietrze (25 l) ze strumieniem objętości około 0,125 l/min przez okres 200 min, stosując do tego celu aspiratory indywidualne. Po przepuszczeniu powietrza żywicę wraz z filtrem szklanym przenoszono do naczynek o pojemności 4 ml, dodawano 2 ml metanolu i ekstrahowano przez 30 min za pomocą wytrząsarki mechanicznej. Ekstrakty przenoszono do naczynek o pojemności 2 ml, przepuszczając je przez filtry strzykawkowe z membraną PTFE o średnicy porów 0,45 μm, a następnie poddano analizie chromato-

graficznej. W celu sprawdzenia strat analitu podczas aeracji wielkości pól powierzchni pików uzyskane z analiz ekstraktów żywicy XAD 7 porównano z wynikami analiz ekstraktów żywicy, na którą naniesiono takie same stężenia pentachlorofenolu i nie przepuszczano powietrza.

Wyniki badań aeracji zestawiono w tabeli 3. Przyjęty sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje istotnych ilościowych strat pentachlorofenolu zatrzymanego na filtrze i na żywicy XAD 7. Średnie wartości współczynników wydajności ekstrakcji pentachlorofenolu z rurek poddanych aeracji wynoszą dla zawartości pentachlorofenolu na rurce równych: 1,25; 12,5 i 25 μg odpowiednio: 96,3% (*SD* 10,0), 92,6% (*SD* 4,4) i 99,7% (*SD* 2,7). Średnia (dla trzech stężeń) wartość współczynnika wydajności ekstrakcji wynosi 94,7% (*SD* 8,8). Obecności pentachlorofenolu, po przepuszczeniu przez zestaw dwóch rurek sorpcyjnych 25 l powietrza, nie stwierdzono w żadnym z ekstraktów żywicy pochodzącej z drugiej rurki.

**Tabela 3.**  
**Badanie warunków pobierania próbek powietrza do oznaczeń pentachlorofenolu**

Medium pochłaniające	Zawartość pentachlorofenolu na żywicy XAD-7, µg	Pole powierzchni pików		Wydajność ekstrakcji, %	Średnia wartość wydajności ekstrakcji, %
		roztwór kontrolny	ekstrakt		
Filtr z włókna szklanego i żywica XAD 7	1,25	19 193,2 21 073,2 19 971,6	19 213,5 17 629,3 20 754,6 22 394,5 16 945,9 19 045,8	95,7	96,3
				87,8	
				103,4	
	12,5	251 962,1 244 428,5 246 537,5	24 2440,1 22 1473,4 22 4899,8 23 6482,4 21 4013,4 23 6757,6	111,5	92,6
				84,4	
				94,9	
				97,9	99,7
				89,4	
				90,8	
25	506 316,2 503 818,5 487 526,3	501 146,5 487 712,2 475 283,2 511 703,9 502 043,1 508 067,8	95,5	99,7	
			86,4		
			95,6		
			100,4		
			97,7		
			95,2		
			102,5		
			100,6		
			101,8		
			SD 2,7		
			CV 2,7%		
Średni współczynnik odzysku,		Śr, %	94,7		
Odchylenie standardowe,		SD	8,8		
Współczynnik zmienności,		CV, %	9,3		

### Badanie zakresu stosowania i precyzji metody analitycznej

W celu określenia zakresu roboczego metody przygotowano trzy serie po siedem rurek wypełnionych żywicą XAD 7 poprzedzoną filtrem z włókna szklanego, na które naniesiono po 20 µl roztworów wzorcowych o stężeniach: 0; 62,5; 125; 300; 625; 750 i 1 250 µg/ml, co odpowiada zawartości: 0; 1,25; 2,5; 6; 12,5; 15 i 25 µg pentachlorofenolu na żywicy. Po odparowaniu rozpuszczalnika zawartość rurek (żywicę i filtr) umieszczono w naczynkach o pojemności 4 ml, zalano 2 ml metanolu, a następnie poddano ekstrakcji za pomocą wytrząsarki mechanicznej przez 30 min. Ekstrakty przenoszono do wial o pojemności 2 ml, przepuszczając je przez filtry strzykawkowe z membraną PTFE o średnicy porów

0,45 µm, a następnie poddano analizie chromatograficznej.

Wyniki badania zakresu pomiarowego metody przedstawiono w tabeli 4. oraz na rysunku 3. Z przedstawionych danych wynika, iż zależność odpowiedzi detektora od stężenia pentachlorofenolu ma charakter liniowy w zakresie 0,625 ÷ 12,5 µg/ml. Podany zakres dla próbki powietrza 25 l odpowiada stężeniom 0,05 ÷ 1,0 mg/m<sup>3</sup>. Zależność odpowiedzi detektora na analizowane stężenia pentachlorofenolu opisuje równanie:  $y = 38859x - 4442$ . Wyrażony w procentach błąd względny (*CV*) wynosi 5,8, a współczynnik korelacji (*r*) wynosi 0,9997.





**Tabela 5.**  
**Wyniki badania precyzji metody oznaczania pentachlorofenolu**

Nr analizy	Stężenie		
	0,625 µg/ml	6,25 µg/ml	12,5 µg/ml
1	19 576,3	240 758,6	445 580,4
2	21 208,5	246 004,4	473 165,8
3	19 962,1	249 518,5	475 843,7
4	19 879,0	254 011,1	485 835,3
4	19 953,8	261 095,0	496 090,5
6	20 471,0	263 909,0	502 133,4
7	20 455,0	271 275,9	509 989,4
8	21 466,2	278 604,9	518 355,5
9	21 525,4	280 751,5	530 286,1
10	21 952,7	288 579,9	538 140,1
Średnia	20 654,0	263 450,9	497 542,0
SD	831,1	16 089,9	28 350,5
CV, %	4,0	6,1	5,7
Średni współczynnik zmienności dla zakresu CV = 11,5%			

### Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Badanie granicy wykrywalności i oznaczalności pentachlorofenolu przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobeckiego* (2000). Wykonano 10 analiz chromatograficznych metanolowych ekstraktów filtra i żywicy XAD 7, odczytując pole powierzchni pików o czasie retencji pentachlorofenolu. Dla uzyskanych wyników ob-

liczono wartość średnią i odchylenie standardowe, a następnie obliczono granicę wykrywalności (*GW*) i granicę oznaczalności (*GO*).

Wyniki analiz dotyczących wyznaczania granic wykrywalności i oznaczalności pentachlorofenolu przy zastosowaniu techniki HPLC-UV przedstawiono w tabeli 6. Obliczone granice wykrywalności i oznaczania ilościowego metody wynoszą odpowiednio: 0,014 i 0,048 µg/ml.

**Tabela 6.**  
**Wyznaczanie granic wykrywalności (*GW*) i oznaczalności (*GO*) pentachlorofenolu**

Wyznaczone parametry	Pole powierzchni pików	
	792,4	871,9
	771,9	677,7
	932,7	834,8
	957,8	784,9
	848,1	972,6
Średnie pole powierzchni, <i>n</i> = 10	844,5	
Odchylenie standardowe ( <i>S</i> )	92,6	
Współczynnik zmienności ( <i>CV</i> ), %	11,0	
Granica wykrywalności ( <i>GW</i> ), µg/ml	0,014	
Granica oznaczalności ( <i>GO</i> ), µg/ml	0,048	

## Badanie warunków przechowywania pobranych próbek

W celu zbadania trwałości pentachlorofenolu pobranego na rurki z żywicą XAD 7 przygotowano trzy serie po sześć rurek, na które naniesiono po 20 µl roztworów wzorcowych o stężeniach: 62,5; 625 i 1 250 µg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika na złożu umieszczono filtr z włókna szklanego, rurki zamykano zatyczkami, umieszczano w hermetycznych pojemnikach i przechowywano w chłodziarce przez okres: 3; 7 i 14 dni. W dniu badania żywicę i filtr ekstrahowano 2 ml metanolu (przez 30 min, za pomocą wytrząsarki mechanicznej). Ekstrakty przenoszono do naczynek o pojemności 2 ml, przepuszczając je przez filtry strzykawkowe z membraną

PTFE o średnicy porów 0,45 µm, a następnie poddano analizie chromatograficznej. Uzyskane wartości pól powierzchni pików pentachlorofenolu porównano z wynikami analiz ekstraktów rurek przygotowanych w dniu badania.

Wyniki badań warunków przechowywania próbek pentachlorofenolu pobranych na filtr i żywicę XAD 7 przedstawiono w tabeli 7. Z zebranych danych wynika, iż pobrane próbki pentachlorofenolu, umieszczone w hermetycznych pojemnikach i przechowywane w chłodziarce, są trwale co najmniej 14 dni. Po tym okresie przechowywania próbek współczynniki odzysku pentachlorofenolu z żywicy dla zawartości: 1,25; 12,5 i 25 µg/rurkę wynosiły odpowiednio: 104,9; 98,2 i 94,5% (średnio 99,2%  $SD - 5,9$ ).

Tabela 7.

Wpływ czasu przechowywania na trwałość pentachlorofenolu pobranego na filtr i żywicę XAD 7

Czas, dni	Zawartość pentachlorofenolu na rurce, µg								
	1,25 µg			12,5 µg			25,0 µg		
3	95,4%	97,0%	102,4%	94,3%	99,9%	94,1%	99,9%	98,7%	97,9%
	95,8%	102,4%		94,7%	100,6%	94,8%	100,2%	97,7%	98,9%
	<i>Śr</i>	98,6%		<i>Śr</i>	96,4%		<i>Śr</i>	98,9%	
	<i>SD</i>	3,5		<i>SD</i>	2,6		<i>SD</i>	1,0	
	<i>CV</i>	3,6%		<i>CV</i>	3,1%		<i>CV</i>	1,0%	
	średni współczynnik wydajności ekstrakcji,			<i>Śr</i>			95,8%		
	odchylenie standardowe,			<i>SD</i>			3,0		
	współczynnik zmienności,			<i>CV</i>			2,3%		
7	104,6 %	103,7%	109,4%	107,9%	100,9%	93,1%	107,9%	103,4%	100,3%
	105,7%	103,1%	106,7%	103,0%	102,3%	98,8%	98,0%	97,3%	97,7%
	<i>Śr</i>	105,5%		<i>Śr</i>	101,0%		<i>Śr</i>	100,8 %	
	<i>SD</i>	2,3		<i>SD</i>	4,9		<i>SD</i>	4,2	
	<i>CV</i>	2,2%		<i>CV</i>	4,9%		<i>CV</i>	4,2%	
	średni współczynnik wydajności ekstrakcji,			<i>Śr</i>			94,0%		
	odchylenie standardowe,			<i>SD</i>			3,6		
	współczynnik zmienności,			<i>CV</i>			3,8%		
14	102,8%	111,3%	112,0%	93,6%	69,4%	102,3%	99,2%	93,2%	96,0%
	98,6%	100,1%	104,8%	99,1%	100,9%	97,1%	89,6%	94,9%	94,2%
	<i>Śr</i>	104,9%		<i>Śr</i>	98,2%		<i>Śr</i>	94,5%	
	<i>SD</i>	5,6		<i>SD</i>	3,2		<i>SD</i>	3,2	
	<i>CV</i>	5,4%		<i>CV</i>	3,3%		<i>CV</i>	3,4%	
	średni współczynnik wydajności ekstrakcji,			<i>Śr</i>			99,2%		
	odchylenie standardowe,			<i>SD</i>			5,9		
	współczynnik zmienności,			<i>CV</i>			6,0%		

## PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania pentachlorofenolu (PCF) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Do pobierania próbek powietrza w celu oznaczania stężeń pentachlorofenolu zastosowano zestaw pomiarowy złożony z rurki sorpcyjnej wypełnionej żywicą XAD 7 (175 mg) poprzedzonej filtrem z włókna szklanego. Zatrzymany na rurce związek ekstrahowano metanolem. Zaproponowany sposób pobierania i ekstrakcji próbek zapewnia odzysk analitu na poziomie 96%. Wyekstrahowany związek analizowano chromatograficznie przy użyciu kolumny wypełnionej żelalem krzemionkowym chemicznie modyfikowanym grupami cyjanowymi (CN), którą eluowano mieszaniną 0,1-procentowego kwasu fosforowego w acetonitrylu i 0,1-procentowym kwasem fosforowym w wodzie (6: 4 v/v). Określone w badaniach warunki rozdziału chromatograficznego umożliwiają selektywne oznaczenie pentachlorofenolu w obecności innych związków o podobnym charakterze. Zależ-

ność wskazań detektora od stężeń pentachlorofenolu ma charakter liniowy w zakresie stężeń  $0,625 \div 12,5 \mu\text{g/ml}$  ( $0,05 \div 1,0 \text{ mg/m}^3$  dla próbki powietrza 25 l) i jest wyrażona równaniem  $y = 19429x - 4442$ . Współczynnik korelacji wynosi  $r = 0,9997$ , a współczynnik zmienności (CV) – 5,8%. Do pobierania próbek powietrza można zastosować rurki sorpcyjne wypełnione żywicą XAD 7 poprzedzoną filtrem z włókna szklanego. Średnia (dla trzech stężeń) wartość współczynnika odzysku pentachlorofenolu z żywicy XAD 7 po przepuszczeniu 25 l powietrza wynosi 0,95 (SD – 8,8). Granice wykrywalności i oznaczania ilościowego pentachlorofenolu wynoszą odpowiednio: 0,014 i 0,048  $\mu\text{g/ml}$ . Opisana metoda umożliwia oznaczanie stężeń pentachlorofenolu w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482. Opracowana metoda oznaczania stężeń pentachlorofenolu może być wykorzystana przez laboratoria higieny pracy do wykonywania pomiarów w środowisku pracy w celu dokonywania oceny narażenia zawodowego.

## PIŚMIENNICTWO

- Amendola L., Cortese M., Vinatoru D., Sposato S., Insogna S. (2017). Innovative analytical method for the determination of underivatized tributyltin and pentachlorophenol in seawater by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 975, 70–77.
- Becker R., Buge H.-G., Win T. (2002). Determination of pentachlorophenol (PCP) in waste wood – method comparison by a collaborative trial. *Chemosphere* 47, 1001–1006.
- Camino-Sanchez F.J., Ruiz-Garcia J., Zafrá-Gomez A. (2013). Development of a thermal desorption gas chromatography – mass spectrometry method for quantitative determination of haloanisoles and halophenols in wineries' ambient air. *Journal of Chromatography A* 1305, 259–266.
- Dobecki M. (2000). Walidacja metod badań chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 3(25), 5–14.
- Han D.M., Fang G.Z., Yan X.P. (2005). Preparation and evaluation of a molecularly imprinted sol-gel material for on-line solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of trace pentachlorophenol in water samples. *Journal of Chromatography A* 1100, 131–136.
- HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2010). Pentachlorophenol [<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~C0yg4f:1>].
- IARC, International Agency for Research for Cancer (1999). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide. Polychlorophenols and their sodium salts. Volume 71 [<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono71.pdf>].
- IARC, International Agency for Research for Cancer (2016). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Agents Classified by the IARC Monographs. Volumes 1–122 [<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/09/ClassificationsAlphaOrder.pdf>].
- Kuck M. (1993). Analyses of Hazardous Substances in Air. Vol. 2. Pentachlorophenol.
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1994). Manual of Analytical Methods (NMAM).

- Fourth Edition. Pentachlorophenol Method 5512 [<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5512.pdf>].
- OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1982). Sampling and Analytical Methods. Pentachlorophenol. Method #39. [<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org039/org039.html>].
- PN-80-Z-04052/03 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości chlorofenoli. Oznaczanie aerozoli pięciochlorofenolu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [Polish standard].
- PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników [Air purity protection – Sampling methods – Principles of air sampling in work place and interpretation of results].
- Rolecki R. (1988). Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Pięciochlorofenol. IMP [publication in Polish].
- Rozporządzenie Ministra Rodziny Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12.06.2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286 [Polish legal act].
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 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 [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006]. Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 (L 353).
- Su F.H., Zhang P. (2011). Accurate analysis of trace pentachlorophenol in textiles by isotope dilution liquid chromatography-mass spectrometry. J. Sep. Sci. 34, 495–499.
- Witczak T., Dudek W., Walusia J., Krakowiak A., Palczyński C. (2006). Narażenie na pentachlorofenol podczas pracy biurowej przyczyną „sick building syndrome” – opis przypadku klinicznego [„Sick building syndrom” due to exposure to pentachlorophenol in the office: A case report]. Med. Pracy 57, 21–24.
- Zacho D. (2014). Determination of Pentachlorophenol Residue in Meat and Fish by Gas Chromatography–Electron Capture Detection and Gas Chromatography–Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction. Journal of Chromatographic Science 52, 429–435.

## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA PENTACHLOROFENOLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY Z ZASTOSOWANIEM WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ

### 1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się w celu oznaczania stężeń pentachlorofenolu (PCF), (CAS: 87-86-5) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (UV-VIS). Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie pentachlorofenolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 0,05 mg/m<sup>3</sup>.

### 2. Powołania normatywne

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

### 3. Zasada metody

Zasada metody polega: na zatrzymaniu obecnego w powietrzu pentachlorofenolu na żywicy XAD-7, wymyciu zatrzymanego związku metanolem za pomocą wytrząsarki mechanicznej, a następnie poddaniu otrzymanego roztworu ilościowemu oznaczeniu przy zastosowaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (UV-VIS).

### 4. Wytyczne ogólne

#### 4.1. Czystość odczynników

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

#### 4.2. Dokładność ważenia

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

#### 4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się substancji chemicznych, 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 ich unieszkodliwianiem.

### 5. Odczynniki

#### 5.1. Acetonitryl

Stosować acetonitryl o czystości do HPLC.

#### 5.2 Kwas fosforowy

Stosować kwas fosforowy według punktu 4.

#### 5.3. Metanol

Stosować metanol o czystości do HPLC.

#### 5.4. Pentachlorofenol

Stosować pentachlorofenol według punktu 4.

#### 5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy pentachlorofenolu

Do kolby miarowej o pojemności 2 ml wg punktu 6.4. odważyć na wadze analitycznej wg punktu 6.10. około 3 mg wzorca pentachlorofenolu według punktu 5.4., rozpuścić w metanolu wg punktu 5.3. i po rozpuszczeniu wzorca kolbę uzupełnić do kreski metanolem. Obliczyć zawartość pentachlorofenolu w jednym mililitrze roztworu.

#### 5.6. Roztwór wzorcowy pośredni pentachlorofenolu

Do kolby miarowej o pojemności 2 ml wg punktu 6.4. odmierzyć za pomocą pipety wg punktu 6.7. taką ilość wzorca podstawowego pentachlorofenolu wg punktu 5.5., aby końcowe stężenie tego związku w tak otrzymanym roztworze wynosiło 1 250 µg/ml. Kolbę uzupełnić do kreski metanolem.

#### 5.7. Roztwory wzorcowe robocze pentachlorofenolu

Do siedmiu kolb miarowych o pojemności 1 ml wg punktu 6.4. odmierzyć za pomocą pipety wg punktu 6.7. odpowiednio: 0; 0,05; 0,1; 0,24; 0,5; 0,6 i 1,0 ml roztworu wzorcowego pośredniego pentachlorofenolu. Kolby uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.3. Stężenia pentachlorofenolu w tak przygotowanych roztworach wynoszą odpowiednio: 0; 62,5; 125; 300; 625; 750 i 1 250 µg/ml.

#### 5.8. Woda

Stosować wodę o czystości do HPLC.

## 5.9. Żywica XAD 7

Stosować żywicę XAD 7 o uziarnieniu  $0,25 \div 0,84$  mm.

## 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym (UV-VIS) umożliwiającym pomiar absorbancji przy długości fali analitycznej 214 nm.

6.2. Filtry z włókna szklanego

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy porów  $1,6 \mu\text{m}$  i o średnicy filtra dostosowanej do średnicy rurki sorbcyjnej.

6.3. Filtry strzykawkowe

Stosować filtry z membraną z PTFE.

6.4. Kolby miarowe

Stosować kolby miarowe o pojemności 1 i 2 ml.

6.5. Kolumna chromatograficzna

Stosować chromatograficzną kolumnę analityczną o długości 250 mm i o średnicy wewnętrznej  $4,6$  mm wypełnioną żelazem krzemionkowym (średnica ziaren  $5 \mu\text{m}$ ) modyfikowanym chemicznie grupami CN.

6.6. Naczynka szklane

Stosować naczynka szklane o pojemności 2 i 4 ml.

6.7. Pipety automatyczne nastawne

Stosować pipety automatyczne nastawne o pojemności  $0,010 \div 0,1$  ml i  $0,1 \div 1$  ml.

6.8. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobranie próbki powietrza ze stałym strumieniem objętości około  $8,0$  l/h.

6.9. Rurki szklane

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około  $80$  mm, o średnicy wewnętrznej  $6$  mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, polichloroku winylu lub rurki równoważne, dostępne w handlu.

6.10. Waga analityczna

Stosować wagę analityczną umożliwiającą ważenie z dokładnością do  $0,0002$  g.

6.11. Wytrząsarka mechaniczna.

Stosować wytrząsarkę mechaniczną.

## 7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.9. umieścić na przewężeniu przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około  $2$  mm. Wsypać  $175$  mg sorbentu wg punktu 5.9. i umieścić na nim przegródkę. Przed warstwę sorbentu wsunąć za pomocą bagietki filtr z włókna szklanego wg punktu 6.2. Zestaw po przygotowaniu zamknąć szczelnie zatyczkami.

## 8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-7:2002 (wraz z późniejszą zmianą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004). Za pomocą pompy ssącej wg punktu 6.8. przepuścić przez zestaw do pobierania próbek wg punktu 7. około  $25$  l powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż  $0,135$  ml/min. Po pobraniu próbki powietrza do rurki przed filtr z włókna szklanego wsypać około  $50$  mg żywicy XAD 7 w celu zabezpieczenia próbek przed ewentualnym odparowaniem pentachlorofenolu. Pobrane próbki powietrza zabezpieczyć zatyczkami i do czasu analizy przechowywać w chłodziarce. Tak przechowywane próbki są trwałe przez co najmniej  $14$  dni.

## 9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać skład fazy ruchomej, aby zapewnić selektywne oznaczanie pentachlorofenolu od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej wg punktu 5. oznaczanie można wykonać przy zastosowaniu warunków podanych w tabeli 1. Podane warunki należy traktować jako przykładowe.

Tabela 1.

Przykładowe warunki pracy chromatografu cieczowego

Kolumna analityczna	Zorbax SB-CN 250 mm × 4,6 mm × 5 μm	
Faza ruchoma	acetonitryl + 0,1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	woda + 0,1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	40	60
Strumień objętości	1,2 ml/min	
Temperatura kolumny	30 °C	
Długość fali analitycznej	214 nm (UV-VIS)	
Objętość próbki	10 μl	

## 10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do 7 naczynek szklanych o pojemności 4 ml wg punktu 6.6. odważyć na wadze analitycznej wg punktu 6.10. po 175 mg żywicy XAD-7 wg punktu 5.9., następnie nanieść na żywicę za pomocą pipety automatycznej wg punktu 6.7. po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.7. Masa pentachlorofenolu naniesionego na żywicę wynosi odpowiednio: 0; 1,25; 2,5; 6,0; 12,5; 15,0 i 25,0 µg. Po odparowaniu rozpuszczalnika w każdej wiali umieścić filtr z włókna szklanego wg punktu 6.2. Do każdej wiali dodać po 2 ml metanolu wg punktu 5.3. i poddać 30-minutowej ekstrakcji przy użyciu wytrząsarki mechanicznej wg punktu 6.11. Ekstrakty przenieść do naczynek o pojemności 2 ml, przepuszczając je przez filtry strzykawkowe wg punktu 6.3. Naczynka szczelnie zamknąć, a zawartość poddać analizie chromatograficznej. Sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych masę wzorca pentachlorofenolu naniesionego na żywicę, a na osi rzędnych wartość pola powierzchni (wysokości) pików danego stężenia. Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

## 11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbek powietrza żywicę wraz z filtrem przesypać do naczynek o pojemności 4 ml wg punktu 6.6., zalać 2 ml metanolu wg punktu 5.3. i poddać 30-minutowej ekstrakcji przy użyciu wytrząsarki mechanicznej wg punktu 6.11. Otrzymane ekstrakty przenieść do naczynek o pojemności 2 ml wg punktu 6.6., przepuszczając je przez filtry strzykawkowe wg

punktu 6.3. Naczynka szczelnie zamknąć, a zawartość poddać analizie chromatograficznej. W przypadku próbek, których wartości pól powierzchni analizowanych pików przekraczają zakres roboczy metody, należy wykonać powtórne oznaczenie, rozcieńczając dodatkowo próbkę. Dodatkowe rozcieńczenie uwzględnić w obliczeniach.

## 12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie pentachlorofenolu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w mg/m<sup>3</sup> według wzoru:

$$X = \frac{c}{V},$$

w którym:

- $c$  – masa pentachlorofenolu odczytana z krzywej wzorcowej, w mg,
- $V$  – objętość przepuszczonego powietrza, w m<sup>3</sup>.

## 13. Protokół z badań

W protokole z badań należy podać następujące informacje:

- powołanie na niniejszą procedurę,
- wszystkie dane konieczne do pełnej identyfikacji próbki,
- wyniki wyrażone w sposób podany w punkcie 12.,
- wszystkie szczegóły niepodane w niniejszej procedurze lub pozostawione do wyboru, a także wszelkie czynniki, które mogły wpłynąć na wyniki.

