

Dichlorobenzen

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą kapilarnej chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną¹

Dichlorobenzene

Determination in workplace air with GC-FID

mgr AGATA WZIĄTEK
e-mail: agat@imp.lodz.pl
mgr inż. KATARZYNA JANOSZKA
e-mail: katjan@imp.lodz.pl
dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI
e-mail: slawek@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS 95-50-1 1,2-dichlorobenzen
Numer CAS 106-46-7 1,4-dichlorobenzen

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

Keywords: dichlorobenzene, determination method, gas chromatography, workplace air.

Streszczenie

1,2-Dichlorobenzen (1,2-DCB) jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym przyjemnym zapachu, a 1,4-dichlorobenzen (1,4-DCB) w warunkach normalnych jest krystalicznym ciałem stałym o charakterystycznym aromatycznym zapachu. Izomery dichlorobenzenu są stosowane jako półprodukt w syntezie chemicznej oraz jako insektycydy lub składniki (1,4-DCB) środków

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników II etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2011-2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

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

odświeżających powietrze.

Narażenie inhalacyjne na dichlorobenzen może prowadzić do podrażnienia: gardła i błon śluzowych górnych dróg oddechowych, oczu oraz skóry. International Agency for Research on Cancer (IARC) zaliczyła 1,4-dichlorobenzen do grupy związków o możliwym działaniu rakotwórczym dla ludzi (grupa 2.B). Nie stwierdzono mutagennego działania 1,4-dichlorobenzenu. Wykazuje on natomiast działanie teratogenne i negatywnie wpływa na rozrodczość.

Celem pracy było opracowanie i walidacja czułej metody oznaczania stężeń izomerów dichlorobenzenu w środowisku pracy w zakresie $1/10 \div 2$ wartości NDS zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN-482.

Badania wykonano techniką kapilarnej chromatografii gazowej przy zastosowaniu chromatografu gazowego Hewlett Packard model 6890 wyposażonego w: detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), automatyczny dozownik próbek oraz komputer z programem sterowania i zbierania danych (ChemStation), a także kolumnę analityczną ZB-1 50 m x 0,25 mm x 0,5 μ m.

Metoda polega na: adsorpcji izomerów dichlorobenzenu na węglu aktywnym, ekstrakcji zatrzymanych związków disiarczkiem węgla i chromatograficznym oznaczeniu ekstraktu przy zasto-

sowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego. Współczynnik desorpcji dichlorobenzenu z węgla aktywnego wynosi 100,4% dla 1,2-dichlorobenzenu i 100,9% dla 1,4-dichlorobenzenu. Próbkę powietrza do oznaczeń dichlorobenzenu pobrane na węgiel aktywny przechowywane w lodówce są trwałe przez 30 dni. Zastosowanie do rozdzielów chromatograficznych kolumny ZB-1 50 m x 0,25 mm x 0,5 μ m pozwala na selektywne oznaczenie obu izomerów w obecności związków współwystępujących. Metoda jest liniowa ($r = 0,999$) w zakresie stężeń $0,06 \div 1,8$ mg/ml dla 1,2-dichlorobenzenu i $0,01 \div 0,3$ mg/ml dla 1,4-dichlorobenzenu. Granica oznaczalności tej metody dla 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu wynosi odpowiednio: 1,6 i 0,5 μ g/ml.

Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczenie izomerów dichlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $6 \div 180$ mg/m³ dla 1,2-dichlorobenzenu oraz $1 \div 30$ mg/m³ dla 1,4-dichlorobenzenu ($1/15 \div 2$ wartości NDS). Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania dichlorobenzenu została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

Summary

1,2-Dichlorobenzene is a colorless liquid with a characteristic pleasant odor. 1,4-dichlorobenzene is a colorless or white crystalline solid with a distinctive aromatic odor. Both compounds are used as intermediate in chemical synthesis and as insecticides or (1,4-DCB) space odorant. Occupational exposure to dichlorobenzene isomers can lead to irritation of eyes, skin and respiratory system. International Agency for Research on Cancer (IARC) classified 1,4-DCB as a compound possibly carcinogenic to humans (Group 2B). There is no evidence of mutagenic activity of 1,4-DCB, but it demonstrates teratogenic activity and negative impact on reproduction.

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

Studies were performed using capillary gas chromatography (GC). A 6890 Hewlett-Packard gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID), ZB-1 50 m x 0.25 mm x

0.5 μ m analytical column, autosampler and ChemStation software was used for chromatographic separations.

The method is based on the adsorption of dichlorobenzene isomers on charcoal, desorption with carbon disulfide and gas chromatographic analysis of the resulting solution. Extraction efficiency of dichlorobenzene isomers from charcoal was 100.4% (1,2-DCB) and 100.9% (1,4-DCB). Samples of dichlorobenzene can be stored in a refrigerator for up to 30 days. The use of a ZB-1 50 m x 0.25 mm x 0.5 μ m capillary column enabled selective determination of both isomers in a mixture of other compounds. This method is linear ($r = 0.999$) within the investigated working range of $0.06 - 1.8$ mg/ml (1,2-DCB) and $0.01 - 0.3$ mg/ml (1,4-DCB). Limit of quantification for 1,2-DCB and 1,4-DCB was 1.6 and 0.5 μ g/ml, respectively.

The analytical method described in this paper enables selective determination of 1,2-DCB and 1,4-DCB in workplace air in the presence of other compounds at concentrations of $6 - 180$ mg/m³ (1,2-DCB) and $1 - 30$ mg/m³ (1,4-DCB), ($1/15 -$

2 MAC value). This method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in PN-EN 482. This method can be used for assessing occupational exposure to DMA and associated risk to

workers' health. The developed method of determining dichlorobenzene isomers has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

WPROWADZENIE

1,2-Dichlorobenzen (1,2-DCB) jest bezbarwną cieczą (gęstość – 1,306 g/cm³; temperatura wrzenia – 180 °C; prężność par – 1,33 mbar) o charakterystycznym przyjemnym zapachu. 1,2-Dichlorobenzen jest stosowany do: syntezy barwników, półproduktów farmaceutycznych oraz wytwarzania środków owadobójczych. Związek ten jest stosowany również jako rozpuszczalnik farb i lakierów oraz składnik zmywaczy farb i lakierów (HSDB 2014a). Narażenie inhalacyjne na pary i aerozol 1,2-dichlorobenzenu może prowadzić do podrażnienia: gardła i błon śluzowych górnych dróg oddechowych, oczu i skóry. Związek ten nie działa embriotoksycznie i teratogenicznie. 1,2-Dichlorobenzen może powodować zmiany morfologiczne plemników, jak również być czynnikiem białaczkotwórczym (Soćko, Czerczak 2004).

1,4-Dichlorobenzen (1,4-DCB) w warunkach normalnych jest krystalicznym ciałem stałym (gęstość – 1,241 g/cm³; temperatura wrzenia – 173 °C; prężność par – 0,8 mbar) o charakterystycznym zapachu, łatwo ulegającym sublimacji. Związek ten jest głównie stosowany jako środek odstraszający mole. Ponadto jest wykorzystywany do: syntezy barwników i półproduktów farmaceutycznych, a także do wytwarzania środków owadobójczych. 1,4-Dichlorobenzen jest również stosowany jako środek dezodoryzujący powietrze, odświeżacz toalet i kontenerów zawierających śmieci (HSDB 2014b). Związek nie wykazuje działania mutagennego, nato-

miast działa teratogenicznie i wpływa na rozrodczość. Najczęściej spotykanymi objawami narażenia na pary i aerozol 1,4-dichlorobenzenu u ludzi są: działanie drażniące na oczy, gardło i błony śluzowe górnych dróg oddechowych. Podrażnieniu oczu i nosa mogą towarzyszyć obrzęki oraz wyciek z nosa. Kontakt z dichlorobenzenem o większym stężeniu izomerów może być przyczyną: depresji ośrodkowego układu nerwowego, zawrotów i bólu głowy, zmęczenia oraz zmniejszenia masy ciała. Mogą występować: wymioty, uszkodzenie wątroby i nerek (żółtaczką), czasami nawet śmierć (Soćko, Czerczak 2004b).

Oba izomery dichlorobenzenu w warunkach przemysłowych powstają w wyniku zachodzącej w odpowiedniej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym reakcji ciekłego benzenu z gazowym chlorem w obecności chlorku żelaza (III) jako katalizatora. Głównym produktem syntezy jest 1,4-dichlorobenzen (HSDB 2014b).

Klasyfikację oraz oznakowanie obu izomerów dichlorobenzenu, zgodne z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia 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 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. Urz. L 353 z dnia 31.12.2008; z późn. zm.) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Klasyfikacja i oznakowanie 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi

Klasyfikacja/ oznakowanie	1,2-Dichlorobenzen
H302	działa szkodliwie po połknięciu
H315	działa drażniąco na skórę
H319	działa drażniąco na oczy
H335	może powodować podrażnienia dróg oddechowych
H400	działa bardzo toksycznie na organizmy wodne
H410	działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki
Acute Tox. 4	toksyczność ostra (pokarmowa, oddechowa, naskórna; kategoria 4.)
Eye Irrit. 2	poważne działanie drażniące na oczy (kategoria 2.)
STOT SE 3	toksyczne działanie na narządy krytyczne przy narażeniu jednorazowym (kategoria 3.)
Skin Irrit. 2	działanie drażniące na skórę (kategoria 2.)
Aquatic Acute 1	działa bardzo toksycznie na organizmy wodne (kategoria 1.)
Aquatic Chronic 1	działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym (kategoria 1.)
Klasyfikacja/ oznakowanie	1,4-Dichlorobenzen
H319	działa drażniąco na oczy
H351	podejrzewa się, że powoduje raka
H400	działa bardzo toksycznie na organizmy wodne
H410	działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki
Carc. 2	działa rakotwórczo (kategoria 2.)
Eye Irrit. 2	poważne działanie drażniące na oczy (kategoria 2.)
Aquatic Acute 1	działa bardzo toksycznie na organizmy wodne (kategoria 1.)
Aquatic Chronic 1	działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym (kategoria 1.)

Zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN-482:2012, metoda analityczna stosowana do oznaczania stężeń danego związku w powietrzu na stanowiskach pracy powinna być zwalidowana dla zakresu od 1/10 obowiązującej wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Obowiązująca w Polsce norma PN-Z 04022-2:2000 nie spełnia tych kryteriów w odniesieniu do 1,4-dichlorobenzenu. Zespół Ekspertów Międzyresortowej Komisji do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy

zapropował dla 1,4-dichlorobenzenu przyjęcie wartości $NDS = 15 \text{ mg/m}^3$ i wartości $NDS_{Ch} = 45 \text{ mg/m}^3$. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia dla 1,2-dichlorobenzenu wynosi 90 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDS_{Ch}) 180 mg/m^3 . Wartości te nie uległy zmianie.

Celem pracy było opracowanie czulej i selektywnej metody oznaczania izomerów dichlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary ich stężeń, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard model 6890, wyposażony w: detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), automatyczny dozownik próbek, komputer z programem sterowania i zbierania danych oraz kolumnę analityczną ZB-1 50 m x 0,25 mm x 0,5 μ m. Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory niskoprzepływowe firmy SKC model 222-4. Ponadto stosowano wagę analityczną do od-

ważania wzorców oraz wytrząsarkę rotacyjną do ekstrakcji izomerów dichlorobenzenu z węgla aktywnego.

Odczynniki i materiały

W badaniach stosowano: 1,2-dichlorobenzen (Sigma), 1,4-dichlorobenzen (Sigma), disiarczek węgla (Analityk), rurki adsorpcyjne z węglem aktywnym (100/50 mg, Analityk), a także mikrostrzykawkę, szkło laboratoryjne itp.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

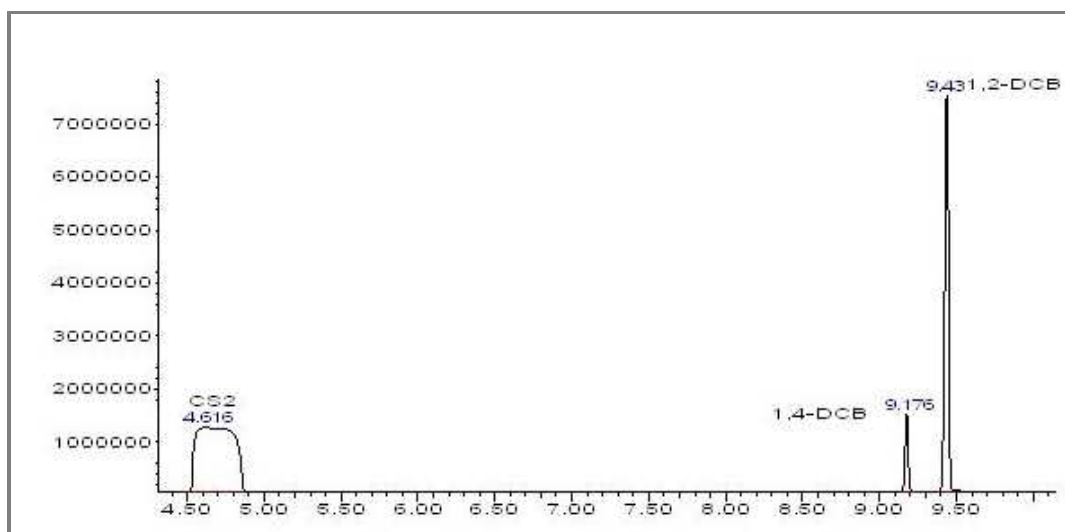
Ustalenie warunków oznaczania

Na podstawie danych piśmiennictwa ustalono, że izomery dichlorobenzenu mogą być oznaczane z zastosowaniem chromatografii gazowej (Pendergrass 2003; OSHA 2000).

We wszystkich opisanych metodach zastosowano: desorpcję pochłoniętych na węglu aktywnym izomerów dichlorobenzenu za pomocą disiarczku węgla i analizę chromatograficzną z

detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID).

Warunki rozdziału chromatograficznego tak dobrano, aby uzyskać piki 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) i 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB) oddzielone od pików substancji współwystępujących, a także od pików rozpuszczalnika. Chromatogram mieszaniny 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu przedstawiono na rysunku 1.



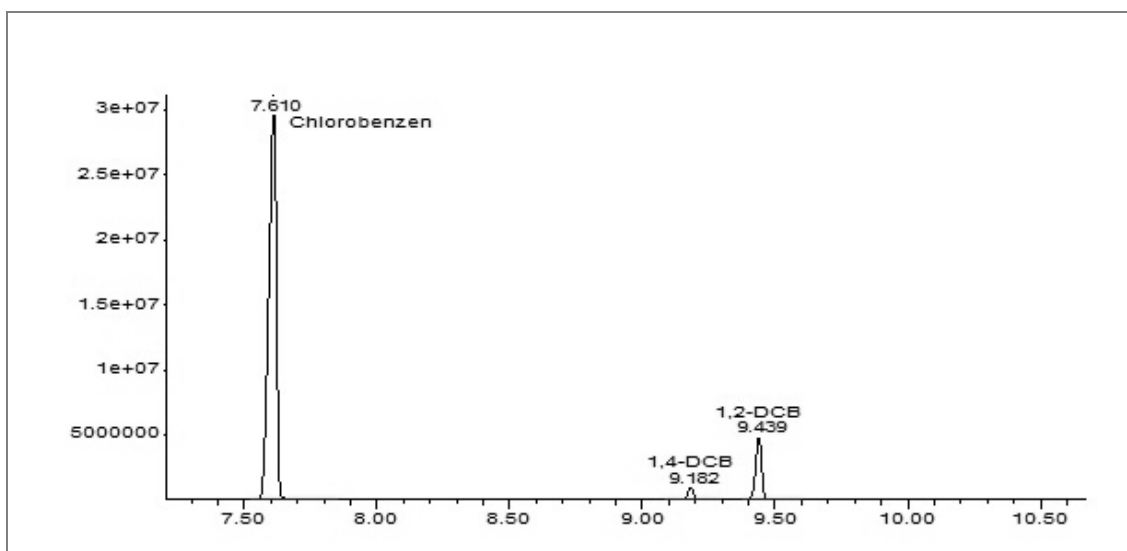
Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego mieszaniny dichlorobenzenu (1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu)

W celu ustalenia warunków umożliwiających selektywne oznaczenie 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu, przygotowano mieszaninę roztworów wzorcowych tych związków i chlorobenzenu. Mieszaninę poddano analizie chromatograficznej z wykorzystaniem warunków podanych w tabeli 2. Chromatogram mieszaniny: 1,2-dichlorobenzenu, 1,4-dichlorobenzenu i chlorobenzenu przedstawiono na rysunku 2. Zastosowanie w analizie: kolumny

kapilarnej ZB-1 o długości 50 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm oraz podanych w tabeli 2. warunków pracy chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), pozwala na selektywne oznaczenie 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu w obecności chlorobenzenu oraz oddzielenie tych związków od stosowanego do ekstrakcji disiarczku węgla.

Tabela 2.
Warunki pracy chromatografu gazowego

Kolumna analityczna	ZB-1 50 m x 0,25 mm x 0,5 μm
Parametry oznaczania chromatograficznego	
Czas izotermy początkowej	1 min
Temperatura izotermy początkowej	35 °C
Szybkość przyrostu temperatury	20 °C/min
Izoterma końcowa	180 °C
Czas izotermy końcowej	12 min
Ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu	26 cm/s
Parametry dozownika typu <i>split/splitless</i>	
Objętość dozowanej próbki	1 μl
Temperatura dozownika	200 °C
<i>Split</i>	5: 1
Parametry detektora FID	
Temperatura detektora	300 °C
Strumień objętości wodoru	30 ml/min
Strumień objętości powietrza	260 ml/min
<i>Make-up He</i>	15 ml/min



Rys. 2. Chromatogram mieszaniny 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) i 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB) oraz chlorobenzenu

Dobór warunków pobierania próbek powietrza

Zgodnie z przyjętymi założeniami, obecne w powietrzu związki są zatrzymywane w rurce szklanej wypełnionej dwiema warstwami węgla aktywnego. Celem zbadania odzysku 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) i 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB) z sorbentu oraz sprawdzenia możliwości powstania strat analizowanych substancji w wyniku przepuszczania powietrza, przygotowano trzy serie po sześć wial o pojemności 2 ml. Do przygotowanych wial wsypano po 100 mg węgla aktywnego. Na węgiel naniesiono za pomocą mikrostrzykawki po 5 µl roztworów wzorcowych mieszaniny 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu o stężeniach odpowiednio: 18; 90; 180 mg/ml i 3; 15; 30 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika, przez rurki przepuszczono 10 l powietrza, używając niskoprzepływowych aspiratorów indywidualnych ze strumieniem objętości 3 l/h. Każdą z warstw węgla aktywnego przenoszono oddzielnie do wial o pojemności 2 ml i desorbowano przez 30 min na wytrząsarce rotacyjnej za pomocą

1 ml disiarczku węgla. Otrzymane roztwory poddawano analizie chromatograficznej. W celu sprawdzenia strat podczas aeracji, uzyskane wyniki porównano z poziomami stężeń 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu uzyskanymi z analiz ekstraktów węgla aktywnego, na które naniesiono roztwory wzorcowe o takich samych stężeniach i nie poddano aeracji.

Na podstawie wyników badań (tab. 3. i 4.) wykazano, że zastosowanie węgla aktywnego jako sorbentu, umożliwia ilościowe pochłanianie dichlorobenzenu z powietrza. Przyjęty sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje istotnych ilościowych strat 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu naniesionych na węgiel aktywny. Wartości odzysku dla trzech analizowanych stężeń w przypadku 1,2-dichlorobenzenu wynoszą: 100,3; 102,1 i 98,9%, (średnia – 100,4%; CV – 3,0%), natomiast dla 1,4-dichlorobenzenu wynoszą odpowiednio: 99,8; 103; 99,8% (średnia – 100,9%; CV – 3,2%). Jednocześnie nie stwierdzono obecności analizowanych związków w żadnym z analizowanych eluatów drugiej warstwy sorbentu (50 mg).

Tabela 3.
Badanie warunków pobierania próbek powietrza 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) na węgiel aktywny

Medium pochłaniające	Stężenie 1,2-dichlorobenzenu, µg/ml	Pole powierzchni pików		Współczynnik odzysku, %	Średnia wartość współczynnika odzysku, %
		roztwór kontrolny	ekstrakt		
Węgiel aktywny	90		73,2	96,4	100,3
			79,6	104,8	
			76,5	103,5	
			76,6	100,1	
			74,8	98,0	
				98,7	
				<i>SD</i> 3,28 <i>CV</i> 3,27	
	450		382,3	100,7	102,1
			384,4	101,2	
			384,2	101,2	
			381,7	100,5	
			382,9	100,8	
			409,3	107,8	
				<i>SD</i> 2,84 <i>CV</i> 2,78	

cd. tab. 3.

Medium pochłaniające	Stężenie 1,2-dichlorobenzenu, µg/ml	Pole powierzchni pików		Współczynnik odzysku, %	Średnia wartość współczynnika odzysku, %
		roztwór kontrolny	ekstrakt		
	900	750,7	732,9	95,6	98,9
		753,2	777,1	101,4	
		777,5	776,7	101,3	
		785,3	743,6	97,0	
			760,6	99,2	
			756,9	98,7	
				<i>SD</i> 2,30 <i>CV</i> 2,33	
Średni współczynnik odzysku, <i>Śr</i> , %		100,4			
Odchylenie standardowe, <i>SD</i>		3,0			
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %		3,0			

Tabela 4.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB) na węgiel aktywny

Medium pochłaniające	Stężenie 1,4-dichlorobenzenu, µg/ml	Pole powierzchni pików		Współczynnik odzysku, %	Średnia wartość współczynnika odzysku, %
		roztwór kontrolny	ekstrakt		
Węgiel aktywny	15	12,5	12,2	96,3	99,8
		12,8	13,2	104,2	
		12,8	13,1	103,0	
		12,8	12,7	99,9	
		12,8	12,3	97,1	
			12,5	98,3	
				<i>SD</i> 3,21 <i>CV</i> 3,22	
	75	60,0	68,8	109,0	103,0
		64,1	64,1	101,6	
64,8		64,4	102,1		
63,5		64,4	102,1		
63,5		64,1	101,6		
		64,1	101,6		
			<i>SD</i> 2,95 <i>CV</i> 2,86		
150	126,3	124,7	97,5	99,8	
	123,9	125,89	98,4		
	127,6	130,4	102,0		
	133,8	124,5	97,4		
	133,8	129,4	101,1		
		131,3	102,7		
			<i>SD</i> 2,37 <i>CV</i> 2,37		
Średni współczynnik odzysku, <i>Śr</i> , %		100,9			
Odchylenie standardowe, <i>SD</i>		3,2			
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %		3,2			

Badanie zakresu stosowania metody analitycznej

Celem określenia zakresu roboczego i liniowości metody sporządzono w disiarczku węgla roztwory wzorcowe robocze 1,2-dichloro-

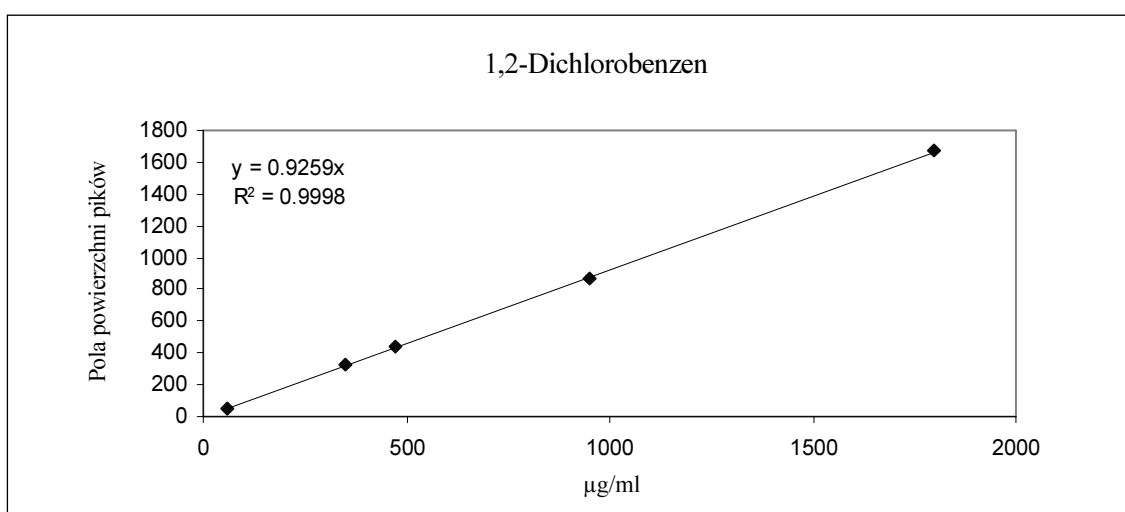
benzenu (1,2-DCB) oraz 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB) o stężeniach odpowiednio: 5,95 i 1 mg/ml. Przygotowano trzy serie po pięć wial o pojemności 2 ml, do których przeniesiono taką objętość roztworów wzorcowych roboczych

1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu, aby odpowiadała zawartości obu związków odpowiednio: 0; 60; 350; 475; 950 i 1800 μg oraz 0; 10; 30; 70; 150 i 300 μg . Wiale uzupełniono do 1 ml disiarczkiem węgla. Całość po wymieszaniu poddano analizie chromatograficznej.

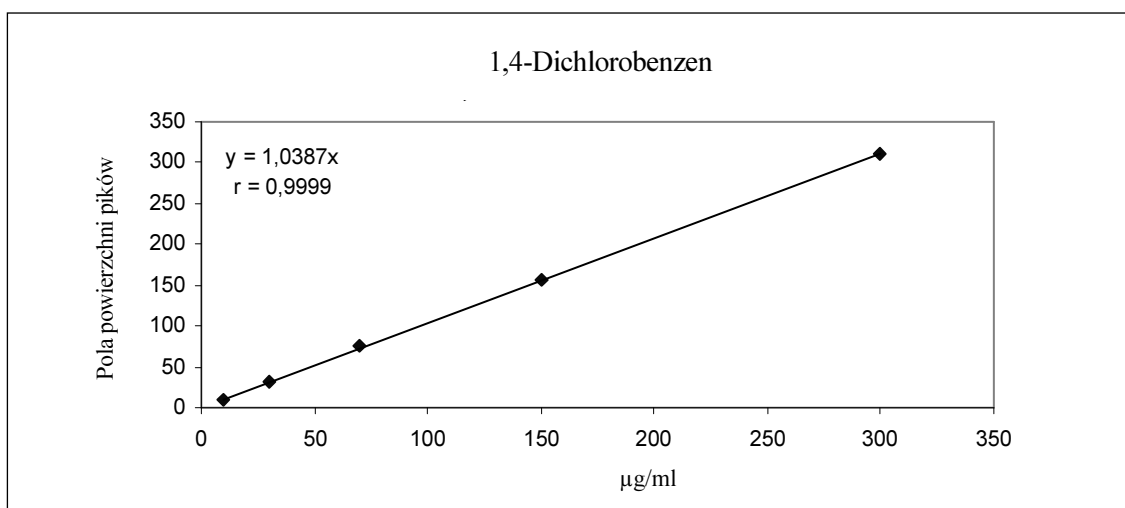
Wyniki badania liniowości metody przedstawiono graficznie na rysunku 3. i na rysunku 4.

Z przedstawionych danych wynika, iż zależność odpowiedzi detektora od stężenia 1,2-di-

chlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu ma charakter liniowy w badanym zakresie stężeń (1,2-DCB od 60 $\mu\text{g/ml}$ do 1800 i 1,4-DCB od 10 $\mu\text{g/ml}$ do 300 $\mu\text{g/ml}$). Zależności te opisują równania: $y = 0,9259x$ (1,2-DCB) i $y = 1,0387x$ (1,4-DCB). Współczynnik korelacji r dla obu związków w analizowanych zakresach stężeń wynosi 0,999. Wyrażony w procentach błąd względny CV wynosi 1,6% (1,2-DCB) i 4,8% (1,4-DCB).



Rys. 3. Krzywa wzorcową 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) w zakresie 60 ÷ 1800 $\mu\text{g/ml}$



Rys. 4. Krzywa wzorcową 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB) w zakresie 10 ÷ 300 $\mu\text{g/ml}$

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek powietrza

Celem zbadania trwałości próbek 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) i 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB), pobranych na rurki sorpcyjne wypełnione węglem aktywnym, przygotowano trzy serie po osiemnaście rurek, na które na dłuższe warstwy (100 mg) naniesiono po 5 μ l roztworów mieszaniny 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu o stężeniach: 0,015; 0,06 i 0,125 mg/ml.

Po odparowaniu rozpuszczalnika rurki szczelnie zamykano i umieszczono w hermetycznych pojemnikach w chłodziarce. Po dwudziestu ośmiu dniach przechowywania, pierwszą warstwę węgla przenoszono do wial o pojemności 2 ml i desorbowano przez 30 min na wytrząsarce rotacyjnej za pomocą 1 ml disiarczku węgla. Wyniki oznaczeń porównywano z

wynikami analiz roztworów wzorcowych 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu o takich samych stężeniach, wyeluowanych z węgla aktywnego.

Wyniki badania przedstawiono w tabeli 5. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że próbki 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu pobrane na węgiel aktywny i przechowywane w hermetycznych pojemnikach w chłodziarce są trwale przez około trzydzieści dni. Po dwudziestu ośmiu dniach przechowywania próbek na węglu aktywnym stwierdzono średnie współczynniki odzysku dla analizowanych stężeń. W przypadku 1,2-dichlorobenzenu wynosiły one odpowiednio: 96; 94 i 97% (średnia 96%), natomiast dla 1,4-dichlorobenzenu wynosiły: 96; 94 i 104% (średnia 98%) pierwotnej ilości analitu.

Tabela 5.

Wpływ czasu przechowywania na trwałość 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) i 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB) pobranych na węgiel aktywny

Czas, dni	Ilość 1,2-dichlorobenzenu naniesiona na węgiel aktywny, μ g								
	12			60			120		
28	95,1	96,5	96,6	92,0	94,8	94,4	96,4	97,3	98,4
	96,4	96,6	97,6	91,4	94,5	95,7	96,6	96,4	95,8
	Śr 96,4 SD 0,77 CV 0,80			Śr 93,8 SD 1,68 CV 1,79			Śr 96,8 SD 0,90 CV 0,93		
Średni współczynnik odzysku, Śr, %							96		
Odchylenie standardowe, S							1,8		
Współczynnik zmienności, CV, %							1,9		
Czas, dni	Ilość 1,4-dichlorobenzenu naniesiona na węgiel aktywny, μ g								
	15			60			125		
28	94,3	98,5	97,6	91,9	94,5	94,3	103,3	104,5	105,4
	95,6	98,4	97,8	91,3	94,4	94,6	104,0	103,5	103,4
	Śr 95,6 SD 1,70 CV 1,77			Śr 93,5 SD 1,49 CV 1,59			Śr 104,0 SD 0,81 CV 0,78		
Średni współczynnik odzysku, Śr, %							98		
Odchylenie standardowe, S							4,7		
Współczynnik zmienności, CV, %							4,8		

Walidacja

Badanie granicy wykrywalności i oznaczalności 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) i 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB) przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012. Obliczono odchylenie standardowe sygnału tła uzyskanego przez dziesięciokrotny nastrzyk roztworu ekstrakcyjnego, a następnie, wykorzystując zależność wskazań detektora FID w funkcji stężenia danego związku, wyznaczono granicę wykrywalności i granicę oznaczalności metody.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy
1,2-dichlorobenzenu $60 \div 1800 \mu\text{g/ml}$
($6 \div 180 \text{ mg/m}^3$)
- zakres pomiarowy
1,4-dichlorobenzenu $10 \div 300 \mu\text{g/ml}$
($1 \div 30 \text{ mg/m}^3$)
- granica wykrywalności
1,2-dichlorobenzenu,
 $X_{gw} \quad 0,48 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności
1,2-dichlorobenzenu,
 $X_{ozn} \quad 1,61 \mu\text{g/ml}$

- granica wykrywalności
1,4-dichlorobenzenu,
 $X_{gw} \quad 0,159 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności
1,4-dichlorobenzenu,
 $X_{ozn} \quad 0,50 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji,
charakteryzujący liniowość
krzywej wzorcowej
1,2-dichlorobenzenu, $r \quad 0,999$
- współczynnik korelacji,
charakteryzujący liniowość
krzywej wzorcowej
1,4-dichlorobenzenu, $r \quad 0,999$
- całkowita precyzja badania
1,2-dichlorobenzenu $5,39\%$
- niepewność całkowita metody
1,2-dichlorobenzenu $13,74\%$
- całkowita precyzja badania
1,4-dichlorobenzenu $5,36\%$
- niepewność całkowita metody
1,4-dichlorobenzenu $14,73\%$.

Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

Wyznaczone parametry walidacyjne zawarto w procedurze analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania izomerów dichlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- rurki sorpcyjne wypełnione dwiema warstwami (100/50 mg) węgla aktywnego z orzecha kokosowego zapewniają

ilościowe wyodrębnienie izomerów dichlorobenzenu z badanego powietrza

- próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej dwadzieścia osiem dni.

Dobrano parametry oznaczania chromatograficznego:

- do oznaczania wytypowano kolumnę ZB-1 o długości 50 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm

- do detekcji wytypowano detektor płomieniowo-jonizacyjny, co umożliwi selektywne oznaczanie 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu w obecności substancji współwystępujących.

Opracowana metoda oznaczania izomerów dichlorobenzenu 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.

Opracowaną metodę oznaczania izomerów dichlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- HSDB, Hazardous substances data bank (2014a) 1,2-Dichlorobenzene [<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~QOaf9t:4>].
- HSDB, Hazardous substances data bank (2014b) 1,4-Dichlorobenzene [<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~QOaf9t:2>].
- OSHA, Organic vapors. Occupational Safety and Health Administration (2000) OSHA Index of sampling and analytical methods 07 [<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org007/org007.html>].
- Pendergrass S.M.* (2003) Hydrocarbons. Halogenated. Method nr1003. National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Analytical methods in adobe acrobat ® Format [<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf>].
- PN-EN 482:2012 Powietrze na stanowisku pracy – wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych European Committee Standardization Centralny Sekretariat rue de Stassart 36B-1050 Bruksela.
- PN-Z-04022-2:2000 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości chlorobenzenów. Oznaczanie chlorobenzenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.
- Soćko R., Czerczak S.* (2004a) 1,2-Dichlorobenzen. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3(41), 81–100.
- Soćko R., Czerczak S.* (2004b) 1,4-Dichlorobenzen. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3(41), 101–122.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1,2- DICHLOROBENZENU I 1,4-DICHLOROBENZENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń par 1,2-dichlorobenzenu (1,2-DCB) i 1,4-dichlorobenzenu (1,4-DCB), (CAS: 95-50-1, 106-46-7) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji, jak 1,2-dichlorobenzen i 1,4-dichlorobenzen.

Najmniejsze stężenie 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi odpowiednio 6 i 1 mg/m³.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na: adsorpcji par 1,2-DCB i 1,4-DCB na węglu aktywnym, desorpcji za pomocą disiarczku węgla 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.

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 powinno się wykonywać w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. Wszystkie 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. 1,2-Dichlorobenzen

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. 1,4-Dichlorobenzen

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Disiarczek węgla

Stosować wg punktu 4.1.

5.4. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel, do detektora stosować wodór i powietrze.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy (RWP) 1,2-dichlorobenzenu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 2 ml dodać za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.4. 5,95 mg 1,2-dichlorobenzenu (4,6 µl roztworu wzorcowego) wg punktu 5.1. Kolbę po-

nownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości roztworu wzorcowego. Stężenie 1,2-dichlorobenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi 5,95 mg/ml.

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy (RWP) 1,4-dichlorobenzenu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml dodać 1 mg roztworu wzorcowego 1,4-dichlorobenzenu wg punktu 5.2., ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości roztworu wzorcowego, a następnie uzupełnić disiarczkiem węgla zawartość kolby do kreski. Stężenie 1,4-dichlorobenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi 1 mg/ml.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do naczynek szklanych o pojemności 2 ml odmierzyć mikrostrzykawką odpowiednio: 10; 60; 80; 160 i 305 μ l roztworu wzorcowego podstawowego 1,2-dichlorobenzenu wg punktu 5.5., a następnie: 10; 30; 70; 150 i 300 μ l roztworu wzorcowego podstawowego 1,4-dichlorobenzenu wg punktu 5.6. Roztwory uzupełnić disiarczkiem węgla wg punktu 5.3. do 1 ml, zakapslować i wymieszać. Zawartość 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 60; 350; 475; 950 i 1800 oraz 10; 30; 70; 150 i 300. Roztwory te są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.8. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny ze skorupy orzecha kokosowego o uziarnieniu $0,5 \div 1$ mm (np. firmy MERCK). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze 160 °C. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem FID
Stosować chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami chromatografu oraz komputer.

6.2. Kolby miarowe

Stosować kolby miarowe o pojemności 1 i 2 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział mieszaniny 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu od piku rozpuszczalnika oraz innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np.: niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,5 μ m.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłą do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 10, 25; 50; 100; 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka oraz mieszczące 100 mg sorbentu wg punktu 5.8. i 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.3.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 100 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego (np. polietylenu, polichloroku winylu).

6.8. Wytrząsarka rotacyjna

Stosować wytrząsarkę rotacyjną.

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 o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg sorbentu wg punktu 5.8., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających, dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki odłamać końce rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić około 10 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 3,3 l/h, a następnie rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej dwadzieścia osiem dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

1) parametry pracy kolumny ZB-1:

a) temperatura programowana:

- czas izotermy początkowej 1 min
- temperatura izotermy początkowej 35 °C

- szybkość przyrostu temperatury 20 °C /min
- izoterma końcowa 180 °C
- czas izotermy końcowej 12 min,

b) ciśnienie:

- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 26 cm/s,

2) parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej próby 1 µl
- temperatura 200 °C
- tryb *split*,

3) parametry detektora FID:

- temperatura 300 °C
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 260 ml/min
- *make up He* 15 ml/min.

10. Sporządzenie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub za pomocą automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktów 6.4. i 5.7. 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 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu wyrażone w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików wg wskazań integratora.

11. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza za pomocą pompy ssącej wg punktu 6.6., na rurki szklane wypełnione dwiema warstwami (100/50 mg) węgla aktywnego wg punktu 5.8. każdą warstwę ekstrahować oddzielnie w naczynkach szklanych o pojemności 2 ml wg punktu 6.5. za pomocą 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.3., przy zastosowaniu wytrząsarki rotacyjnej wg punktu 6.8. Roztwory 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.

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej według punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka zakapslować. Każdą warstwę węgla aktywnego ekstrahować oddzielnie za pomocą 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.3. przy użyciu wytrząsarki rotacyjnej wg punktu 6.8. Roztwory 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. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do zbadania odzysku 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu z węgla aktywnego przygotować trzy serie po sześć wial o pojemności 2 ml, do których wsypać po 100 mg węgla aktywnego. Na węgiel nanieść za pomocą mikrostrzykawki po 5 μ l roztworów wzorcowych mieszaniny 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu o stężeniach: 18; 90;

180 mg/ml i 3; 15; 30 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika związek ekstrahować w 1 ml disiarczku węgla przez 30 min przy użyciu wytrząsarki rotacyjnej. Po tym czasie próbki poddać analizie chromatograficznej. Uzyskane wysokości pól powierzchni próbek porównać z polami powierzchni roztworów wzorcowych 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu o identycznych stężeniach.

Współczynniki desorpcji 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dochlorobenzenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia pików 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia pików 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podsta-

wie wzoru:

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

w którym:

m_1 – masa 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-dichlorobenzenu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa 1,2-dichlorobenzenu i 1,4-di-

chlorobenzenu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona wg punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy HP 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażonym w kolumnę ZB-1 o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 60 \div 1800 $\mu\text{g/ml}$
(6 \div 180 mg/m^3)
dla 1,2-dichlorobenzenu,
10 \div 300 $\mu\text{g/ml}$
(1 \div 30 mg/m^3)
dla 1,4-dichlorobenzenu
- granica wykrywalności
1,2-dichlorobenzenu,
 X_{gw} 0,48 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności
1,2-dichlorobenzenu,
 X_{ozn} 1,61 $\mu\text{g/ml}$
- granica wykrywalności
1,4-dichlorobenzenu,
 X_{gw} 0,159 $\mu\text{g/ml}$

- granica oznaczalności
1,4-dichlorobenzenu,
 X_{ozn} 0,50 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji,
charakteryzujący liniowość
krzywej wzorcowej
1,2-dichlorobenzenu, r 0,9998
- współczynnik korelacji,
charakteryzujący liniowość
krzywej wzorcowej
1,4-dichlorobenzenu, r 0,9999
- całkowita
precyzja badania
1,2-dichlorobenzenu 5,39%
- niepewność
całkowita metody
1,2-dichlorobenzenu 13,74%
- całkowita
precyzja badania
1,4-dichlorobenzenu 5,36%
- niepewność
całkowita metody
1,4-dichlorobenzenu 14,73%.