

Heksachlorobenzen

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Hexachlorobenzene Determination in workplace air

dr JOANNA KOWALSKA
<https://orcid.org/0000-0002-1431-3089>
e-mail: jokow@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 118-74-1

Słowa kluczowe: heksachlorobenzen, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Keywords: hexachlorobenzene, analytical method, workplace air, gas chromatographic analysis, health sciences, environmental engineering.

Streszczenie

Celem pracy było opracowanie i walidacja metody oznaczania frakcji wdychalnej heksachlorobenzenu (HCB) w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda oznaczania heksachlorobenzenu polega na: przepuszczeniu powietrza zawierającego heksachlorobenzen przez filtr polipropylenowy, ekstrakcji heksanem i analizie otrzymanego roztworu z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów (GC-ECD).

Do badań stosowano kolumnę HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,25 μm.

Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń 0,018 ÷ 0,375 μg/ml, co odpowiada zakresowi 0,0003 ÷ 0,006 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 120 l.

Opracowana metoda analityczna umożliwia oznaczenie heksachlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach

pracy w obecności substancji współwystępujących. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Metoda może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na heksachlorobenzen w powietrzu na stanowiskach pracy.

Opracowana metoda oznaczania heksachlorobenzenu 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.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach IV etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, dofinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

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

Summary

The aim of this study was to develop and validate a method for determining of inhalable fraction of hexachlorobenzene in workplace air. The determination method is based on the adsorption of hexachlorobenzene on a polypropylene filter, extraction with hexane and an analysis of the resulting solution with gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD). A capillary column with HP-5 (30 m × 0.32 mm, i.d. × 0.25 μm film thickness) was used. The method is linear within the working range from 0.018 μg/ml to 0.375 μg/ml, which is equivalent to air concentrations from 0.0003 to 0.006 mg/m³ for a 120-L air sample. The analytical method described in

this paper enables selective determination of analytes in workplace air in the presence of coexisting substances. The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. EN 482. This method can be used for assessing occupational exposure to hexachlorobenzene and the associated risk to workers' health. The developed method of determining hexachlorobenzene 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

Heksachlorobenzen (HCB) jest białym, krystalicznym ciałem stałym, nierozpuszczalnym w wodzie, a bardzo dobrze rozpuszczalnym w tłuszczach i olejach. Heksachlorobenzen jest produktem syntezy

chemicznej, nie występuje naturalnie w środowisku. Wybrane właściwości fizykochemiczne heksachlorobenzenu przedstawiono w tabeli 1. (GESTIS 2018; HSDB 2018; SCOEL 2014).

Tabela 1.

Wybrane właściwości fizykochemiczne heksachlorobenzenu (HCB)

Nazwa parametru	Właściwości substancji
Numer CAS	118-174-1
Masa molowa	284,78 g/mol
Gęstość (w temp. 20 °C)	2,049 g/cm ³
Temperatura topnienia	231 °C
Temperatura wrzenia	323 ÷ 326 °C (sublimuje w temp. -322 °C)
Prężność par (w temp. 25 °C)	0,002 hPa (1,72 × 10 ⁻⁵ mm Hg)
Rozpuszczalność	w wodzie: < 0,01 mg/dm ³ (w temp. 20 °C); trudno rozpuszczalny w zimnym alkoholu i tetrachloru węgla; rozpuszczalny w: benzenie, chloroformie, eterze dietylowym, disiarczku węgla
Temperatura zapłonu	242 °C
Współczynnik przeliczeniowy (w temp. 25 °C, 1013 hPa)	1 ppm = 11,65 mg/m ³
Synonimy	heksachlorobenzen; hexa CB; perchlorobenzene; AntiCarie; Granox nm

Zgodnie z Konwencją sztokholmską, która została przyjęta w 2001 r., zabroniono wytwarzania i stosowania heksachlorobenzenu (Konwencja... 2001).

Heksachlorobenzen jest chlorowanym węglowodorem aromatycznym. Ze względu na stabilność chemiczną i odporność na biodegradację związek jest jednym z najbardziej trwałych zanieczyszczeń środowiska. Dlatego też heksachlorobenzen jest za-

liczany wraz z: polichlorowanymi dibenzo-*p*-dioksynami i dibenzofuranami (PCDD/PCDF), polichlorowanymi bifenylami (PCB) i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), powstających w procesach chemicznych jako niepożądane produkty uboczne, które są następnie uwalniane do środowiska (Rozporządzenie... 2004).

Heksachlorobenzen był stosowany w: przemyśle zbrojeniowym, elektrotechnicznym i chemicznym oraz jako fungicyd. Chociaż nie jest on obecnie wytwarzany powstaje jako produkt uboczny przy produkcji innych chemikaliów. Występuje także jako zanieczyszczenie niektórych pestycydów. Małe ilości tej substancji mogą występować również podczas spalania odpadów komunalnych (ATSDR 2015). Zakazu wytwarzania nie stosuje się do heksachlorobenzenu używanego w badaniach laboratoryjnych lub jako substancji odniesienia (Koradecka, Skowroń 2016).

Zgodnie z danymi z Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje, Preparaty, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym, narażenie na heksachlorobenzen w Polsce wzrasta, pomimo zakazu jego stosowania. W 2005 roku na heksachlorobenzen było narażonych 28 osób, natomiast w latach 2012-2015 już 116 ÷ 167 (Starek 2016). Na podstawie danych z roku 2016 można stwierdzić, że heksachlorobenzen występuje wyłącznie na stanowiskach pracy o charakterze laboratoryjnym (w 25 zakładach pracy – łącznie 211 osób). Liczba zgłoszonych zakładów pracy w 2016 roku była o 5 większa w porównaniu do 2015 roku, ale np. porównywalna z liczbą zakładów zgłoszoną w 2014 roku (24 zakłady pracy). W dostępnym piśmiennictwie nie ma informacji na temat wielkości narażenia inhalacyjnego pracowników na heksachlorobenzen.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi heksachlorobenzen został zaklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako substancja:

- rakotwórcza (kategoria zagrożenia 1B, Carc. 1B) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H350 – może powodować raka,
- działająca toksycznie na narządy docelowe (kategoria zagrożenia 1, STOT RE 1) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia: H372 – powoduje uszkodzenie narządów (skóry, tarczycy, wątroby) w następstwie długotrwałego lub powtarzane go narażenia (Starek 2016).

W 2016 roku Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował zmniejszenie obowiązującej dla heksachlorobenzenu wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), która wynosiła 0,5 mg/m³ i przyjęcie wartości NDS dla frakcji wdy-

chalnej heksachlorobenzenu na poziomie 0,003 mg/m³ oraz oznakowanie „skóra”, które informuje, że wchłanianie tej substancji przez skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową. Ponadto zaproponowano wartość dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) na poziomie 150 µg heksachlorobenzenu/l osocza lub surowicy krwi (Koradecka, Skowroń 2016; Starek 2016). Nie ma podstaw do ustalenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) heksachlorobenzenu. Zmniejszona wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia związku prawnie obowiązuje od dnia 21 sierpnia 2018 r. (Rozporządzenie... 2018).

Zawartość heksachlorobenzenu jako trwałego zanieczyszczenia organicznego jest kontrolowana w środowisku. Opracowano metody do oznaczania heksachlorobenzenu w różnych mediach, m.in. w: powietrzu, wodzie, materiale biologicznym (ATSDR 2015; Grimalt i in. 1994; IARC 2001). Oznaczanie związku polega na ekstrakcji z próbki do rozpuszczalników organicznych, po czym często następuje etap oczyszczania w celu usunięcia związków zakłócających i analiza z zastosowaniem chromatografii gazowej (GC) z detektorem wychwytu elektronów (ECD) lub spektrometrem mas (MS), (ATSDR 2015; Grimalt i in. 1994; Murayama i in. 2000; Yagoh i in. 2006).

Trwają prace nad nowymi sposobami wyodrębniania TZO (w tym heksachlorobenzenu) z powietrza. W metodzie ilościowej równoczesnego oznaczania 45 pestycydów zawierających 7 insektycydów chloroorganicznych (w tym heksachlorobenzenu) w powietrzu, do pobierania próbek zaproponowano kombinację komercyjnych dysków ekstrakcyjnych (C18 – zawierający włókna teflonowe i żel krzemionkowy, związany z oktadecylosilanem) i dysku z włókien kwarcowych (QFF). Pestycydy zawarte w powietrzu zbierano na próbnik z tymi dyskami (QFF – C18-1 – C18-2) ze strumieniem objętości 10 l/min i ekstrahowano acetonem. Wyekstrahowany roztwór analizowano ilościowo z zastosowaniem GC/MS. Aby ocenić dokładność tej metody, przeprowadzono badanie odzysku. W tym celu naniesiono 45 pestycydów w ilości 0,2 µg na dysk z włóknem kwarcowym i przepuszczono 10 m³ czystego powietrza przez próbnik zawierający układ trzech dysków. Wydajność odzysku prawie 40 pestycydów wynosiła ponad 80%, a współczynniki zmienności były mniejsze, niż 20%. Po przepuszczeniu 10 m³ powietrza na dysku kwarcowym nie wykryto heksachlorobenzenu, na dyskach C18-1 i C18-2 oznaczono odpowiednio 89 i 6% naniesionego związku.

Metodę zastosowano do praktycznej analizy środowiskowej pestycydów (Murayama i in. 2000).

Inny układ trzech filtrów (o średnicy 47 mm) – kwarcowego (QFP) i dwóch celulozowych z węglem aktywnym (ACFP) – zastosowali Yagoh i in. (2006) do oznaczania w powietrzu heksachlorobenzenu wśród innych trwałych zanieczyszczeń organicznych środowiska. W warunkach środowiskowych przez próbnik przepuszczano powietrze (10 l/min) przez tydzień, a następnie w laboratorium, po wieloetapowej ekstrakcji toluenem i dichlorometanem, oznaczano zanieczyszczenia z zastosowaniem GC/MS. Granica oznaczalności dla heksachlorobenzenu wyniosła 0,5 pg/m³.

Przedstawiona w normie polskiej PN-Z-04236-2:1994 metoda oznaczania heksachlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy polega na: adsorpcji par tej substancji na sorbencie Florisil, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie otrzymanego roztworu metodą chromatografii gazowej przy zastosowaniu

detekcji płomieniowo-jonizacyjnej (FID). Najmniejsze stężenie heksachlorobenzenu, jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi 0,1 mg w 1 metrze sześciennym powietrza (co przekracza ponad 30-krotnie obecną wartość NDS dla heksachlorobenzenu).

Niewystarczająca oznaczalność tej metody była powodem opracowania nowej metody, pozwalającej oznaczyć zawartość heksachlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy na poziomie 1/10 proponowanej wartości NDS, tj. na poziomie 0,0003 mg/m³.

Celem badań było opracowanie metody oznaczania frakcji wdychalnej heksachlorobenzenu, która umożliwi oznaczanie zawartości tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,0003 ÷ 0,006 mg/m³, czyli od 1/10 do 2-krotnej wartości NDS.

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

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: n-heksan, tetrachlorek węgla, chlorobenzen (Merck, Niemcy), tetrachloroeten (Riedel de Haen, Niemcy), trichloroeten, 1,2,4-trichlorobenzen (Sigma-Aldrich, USA), heksachlorocyklopentadien w metanolu (5000 µg/ml), (Supelco, USA), pentachlorofonol (Fluka, USA) i 1,2,3-trichlorobenzen (Aldrich, USA).

Podczas ustalania metody pobierania próbek powietrza stosowano: próbki o średnicy 25 mm do frakcji wdychalnej (Ekohigiena, Polska), filtry z włókna szklanego GF/A o średnicy 25 mm i wielkości porów 1,6 µm, nr kat. SKC 225-58F (SKC, USA), z mieszanych estrów celulozy MCE o średnicy 25 mm i wielkości porów 0,08 µm, nr kat. SKC 225-19 (SKC, USA), filtry polipropylenowe FIPRO o średnicy 25 mm (Instytut Włókiennictwa, Polska), rurki pochłaniające ORBO-60 zawierające dwie warstwy sorbentu Florisil (100/50 mg), (Supelco, USA).

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a., a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, strzykawki szklane, kolby stożkowe, naczynka do desorpcji o pojemności 3 ml z nakrętkami.

Aparatura i wyposażenie pomocnicze

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model HP 6890 z detektorem wychwytu elektronów (ECD). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation.

Rozdział chromatograficzny mieszaniny substancji przeprowadzono na kolumnie chromatograficznej HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z poli(5%-difenylu 95%-dimetylosiloksanem) o grubości filmu 0,25 µm (J&W Scientific, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających heksachlorobenzen wykorzystano aspiratory umożliwiające pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 2000 ml/min typ GilAir Plus (Sensidyne USA). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

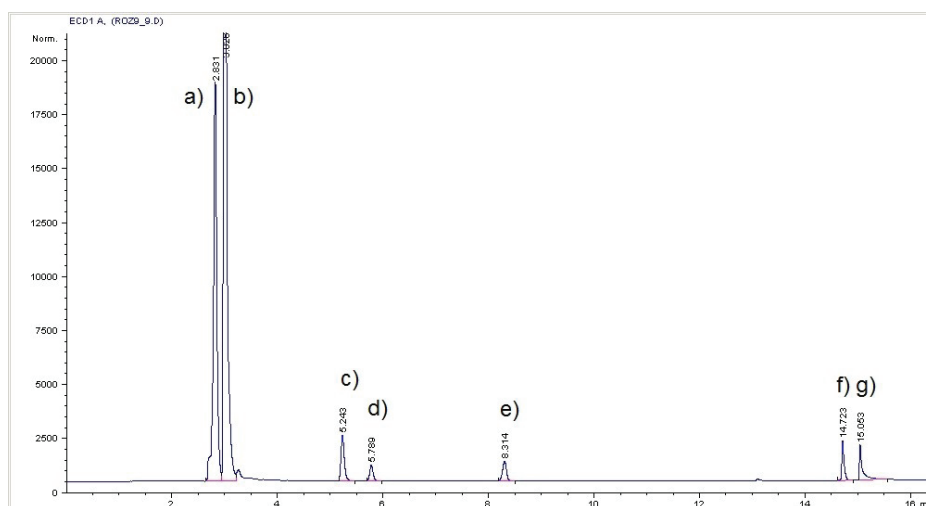
Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego heksachlorobenzenu (HCB) w obecności innych substancji, które mogą współwystępować w badanym powietrzu:

- kolumna kapilarna HP-5 (30 m × 0,32 mm, 0,25 μm)
- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 135 °C (10 min)
 - przyrost temperatury 20 °C/min
 - temperatura końcowa 230 °C (1,25 min)
- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura detektora ECD 300 °C

- strumień objętości gazu nośnego (azot) 1,8 ml/min
- strumień objętości gazu pomocniczego (azot) 60 ml/min
- strumień objętości gazu anodowego (azot) 6 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 20: 1
- dozowanie próbki 2 μl.

Stwierdzono, że w ustalonych warunkach oznaczania chromatograficznego heksachlorobenzenu może być oznaczany w obecności: tetrachloru węgla, trichloroetenu, tetrachloroetenu, chlorobenzenu, 1,2,4-trichlorobenzenu, 1,2,3-trichlorobenzenu, heksachlorocyklopentadienu i pentachlorofenolu (rys. 1).



Rys. 1. Chromatogram roztworu heksachlorobenzenu i substancji współwystępujących. Kolumna HP-5, temperatura kolumny programowana, detektor ECD: a) heksan, tetrachlorek węgla, trichloroeten, b) tetrachloroeten, chlorobenzen, c) 1,2,4-trichlorobenzen, d) 1,2,3-trichlorobenzen, e) heksachlorocyklopentadien, f) heksachlorobenzen, g) pentachlorofenol

Pobieranie próbek powietrza

Przebadano możliwość zastosowania filtrów o średnicy 25 mm z: włókna szklanego GF/A, mieszanych estrów celulozy MCE oraz filtra polipropylenowego FIPRO do pochłaniania heksachlorobenzenu. Na filtry naniesiono po 50 μl roztworu heksachlorobenzenu o stężeniu 0,09 mg/ml (4,5 μg) i przepuszczono 240 l powietrza (2h, 2 l/min), a następnie wyekstrahowano pozostały heksachlorobenzen z filtrów 2 ml heksanu. Roztwory znad filtrów analizowano chromatograficznie. Uzyskane powierzchnie pików heksachlorobenzenu odniesiono do powierzchni pików

roztworów porównawczych. Wyniki przedstawiono w tabeli 2. W roztworze uzyskanym po odzysku heksachlorobenzenu z filtrów MCE nie wykryto obecności badanej substancji, z tego powodu do dalszych badań nie stosowano filtrów z mieszanych estrów celulozy.

Wstępne badania stopnia odzysku heksachlorobenzenu przeprowadzono dla filtrów GF/A i FIPRO. W tym celu na trzy filtry z włókna szklanego i trzy filtry polipropylenowe naniesiono po 5 μl roztworu heksachlorobenzenu w heksanie o stężeniu 0,064 mg/ml. Filtry wysuszone, następnie dodano 2 ml heksanu i zawartość wytrząsano przez 30 min. Roztwory

znad filtrów oznaczano chromatograficznie, w ustalonych poprzednio warunkach. Średni współczynnik odzysku wyniósł 0,98 dla filtrów z włókna szklane- go i 0,99 dla filtrów polipropylenowych (tab. 3. i 4.).

Tabela 2.**Przykładowe wyniki sprawdzenia zdolności filtrów do zatrzymywania heksachlorobenzenu (HCB)**

Rodzaj filtra	Średnia powierzchnia pików heksachlorobenzenu w roztworach porównawczych (wg wskazań integratora)	Średnia powierzchnia pików heksachlorobenzenu w roztworach po odzysku (wg wskazań integratora) po przepuszczeniu 240 l powietrza	Przybliżona zawartość heksachlorobenzenu, która pozostała na filtrze, %
GF/A	6 026	1 295	21,5
FIPRO		2 454	40,7
MCE		nie wykryto	0

Tabela 3.**Wstępne badania stopnia odzysku heksachlorobenzenu (HCB) z filtrów GF/A**

Powierzchnia pików z roztworów po odzysku z filtra GF/A	Średnia powierzchnia pików z roztworów po odzysku	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
503,8 502,0	502,9	508,20	0,99	0,98
499,4 495,1			0,98	
489,3 486,6			0,96	
Średnia powierzchnia pików				297,62
Odchylenie standardowe, S				6,96
Współczynnik zmienności, V , %				2,34

Tabela 4.**Wstępne badania stopnia odzysku heksachlorobenzenu (HCB) z filtrów FIPRO**

Powierzchnia pików z roztworów po odzysku z filtra FIPRO	Średnia powierzchnia pików z roztworów po odzysku	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
499,8 504,8	502,3	508,20	0,99	0,99
506,9 505,2			1,00	
491,8 499,1			0,97	
Średnia powierzchnia pików				300,76
Odchylenie standardowe, S				5,59
Współczynnik zmienności, V , %				1,86

Kolejne badania pochłaniania heksachlorobenzenu przeprowadzono na filtrach polipropylenowych. Filtr FIPRO 25 umieszczono w próbniku umożliwiającym pobieranie frakcji wdychalnej. Prężność par heksachlorobenzenu ($1,72 \times 10^{-5}$ mm Hg) sugeruje, że heksachlorobenzen w przypadku uwolnienia do powietrza będzie występował zarówno w postaci pyłów, jak i par (HSDB 2018). Z tego względu za próbnikiem umieszczono rurkę wypełnioną 100 mg sorbentu Florisil (ograniczonego z obu stron włók-

nem szklanym). Florisil był zalecany do wyodrębniania heksachlorobenzenu z powietrza w normie polskiej PN-Z-04236-2:1994. Przez tak przygotowany układ przepuszczano nad czystą substancją (ok. 3 mg wzorca heksachlorobenzenu w postaci proszku) powietrze ze strumieniem objętości 2 l/min. Próbkę powietrza pobierano przez 1 ÷ 3 godziny. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5.

Przykładowe wyniki pochłaniania heksachlorobenzenu (HCB) na filtrach polipropylenowych

Objętość powietrza przepuszczonego nad wzorcem heksachlorobenzenu, l	Powierzchnia pików heksachlorobenzenu w roztworach z:	
	filtra FIPRO	sorbentu Florisil
360	298	786
360	2 400	4 360
120	1 663	1 690
120	1 690,9	788,9

Uzyskane wyniki wskazują, że filtr polipropylenowy zatrzymuje frakcję wdychalną pyłu heksachlorobenzenu z powietrza. Heksachlorobenzen w powietrzu występuje także w postaci par, im dłużej trwa pobieranie próbki powietrza, tym więcej heksachlorobenzenu adsorbuje się na sorbencie (Florisilu).

Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano, że filtr polipropylenowy jest odpowiedni do pobierania frakcji wdychalnej heksachlorobenzenu z powietrza, a heksan jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji heksachlorobenzenu z filtra, przy założeniu, że pobieramy nie więcej niż 120 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min.

Badanie stopnia odzysku dla trzech stężeń zakresu pomiarowego

Badanie stopnia odzysku heksachlorobenzenu (HCB) z filtra FIPRO dla trzech stężeń zakresu pomiarowego wykonano w następujący sposób:

na filtry polipropylenowe, umieszczone w kolbach stożkowych (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń), naniesiono po: 1; 5 i 10 µl roztworu heksachlorobenzenu w heksanie o stężeniu 0,037 mg/ml. Filtry pozostawiono w warunkach laboratoryjnych na godzinę. Następnie do każdej kolby dodano po 2 ml heksanu i wytrząsano przez 30 min. Roztwory z nadfiltrów analizowano chromatograficznie.

Wykonano także oznaczanie heksachlorobenzenu w trzech roztworach porównawczych dla każdego poziomu stężeń przez wprowadzenie odpowiednio: 1; 5 i 10 µl roztworu heksachlorobenzenu w heksanie o stężeniu 0,037 mg/ml do 2 ml heksanu.

Na podstawie wyników badań przedstawionych w tabeli 6. ustalono, że heksan jest dobrym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji heksachlorobenzenu z filtra polipropylenowego. Średni współczynnik odzysku wynosi 0,95.

Tabela 6.
Wydajność odzysku heksachlorobenzenu (HCB) heksanem z filtra FIPRO. Kolumna HP-5, temperatura kolumny programowana, detektor ECD

	0,0371 µg – HCB			0,1857 µg – HCB			0,3713 µg – HCB						
	Średnia powierzcchnia pików z rozwtworów po odzysku	Średnia powierzcchnia pików z rozwtworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynn timer odzysku	Powierzcchnia pików z rozwtworów po odzysku	Średnia powierzcchnia pików z rozwtworów po odzysku	Średnia powierzcchnia pików z rozwtworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynn timer odzysku				
1	56,8 57,9	57,4	0,95		287,0 273,5	280,3		0,97	552,5 542,0	547,3		0,94	
2	57,6 57,5	57,6	0,96		283,5 284,9	284,2		0,98	551,4 543,0	547,2		0,94	
3	57,2 57,2	57,2	0,95	0,96	257,6 281,0	269,3	289,2	0,93	537,3 541,9	539,6	584,0	0,92	
4	57,9 57,9	57,9	0,96		277,5 282,7	280,1		0,97	550,2 551,6	550,9		0,94	
5	59,0 59,0	59,0	0,98		284,9 283,2	284,1		0,98	547,8 550,4	549,1		0,94	
6	58,0 58,0	58,0	0,96		282,6 287,1	284,9		0,98	544,7 539,7	542,2		0,93	
Średnia powierzcchnia pików										Średnia powierzcchnia pików			546,0
Odchylenie standardowe, S										Odchylenie standardowe, S			5,2
Współczynnik zmienności, V, %										Współczynnik zmienności, V, %			0,96

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość pobranych próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: na filtry polipropylenowe nanoszono po 5 µl roztworu heksachlorobenzenu w heksanie o stężeniu 0,037 mg/ml. Przygotowano po trzy równoległe próbki, które analizowano w dniu przygotowania oraz po: dwóch, czterech i siedmiu dniach przechowywania w zamrażarce. Obliczono średnią powierzchnię pików pochodzącego od heksachlorobenzenu w każdym zestawie próbek. Na podstawie wyników analizy próbek obliczono różnicę między średnią wyników próbek analizowanych w dniu przygotowania a śred-

nią wyników próbek powtórzeniowych analizowanych po różnym czasie od ich przechowywania.

Wyniki badań przedstawione w tabeli 7. porównano z wyliczonymi wielkościami całkowitej precyzji badania. Uzyskane wyniki wskazują na to, że próbki są trwałe przez siedem dni.

Roztwory heksachlorobenzenu w heksanie o stężeniu 0,038 µg/ml przygotowane do oznaczeń kalibracyjnych pozostawiono w zamrażarce i badano ich trwałość w kolejnych dniach przechowywania. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 8. Uzyskane wyniki badań wskazują na to, że roztwory wzorcowe robocze przechowywane w zamrażarce są trwałe przez dziewięć dni.

Tabela 7.

Wyniki badania trwałości próbek powietrza zawierających 0,186 µg heksachlorobenzenu (HCB), przechowywanych w zamrażarce

Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni po przechowywaniu roztworów w zamrażarce, %
0	273,50 284,30 277,50	278,43	4,46	0
2	271,60 267,80 263,20	267,53	3,43	-3,91
4	264,30 270,20 270,40	268,30	2,83	-3,64
7	281,44 292,90 289,00	287,78	4,76	3,36

Tabela 8.

Wyniki badania trwałości roztworów heksachlorobenzenu o stężeniu 0,0375 µg/ml w heksanie, przechowywanych w zamrażarce

Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni po przechowywaniu roztworów w zamrażarce, %
0	125,80 124,50 121,50	123,93	1,80	0
1	126,90 126,70 127,00	126,87	0,12	2,37
5	118,30 121,20 121,00	120,17	1,32	-3,04

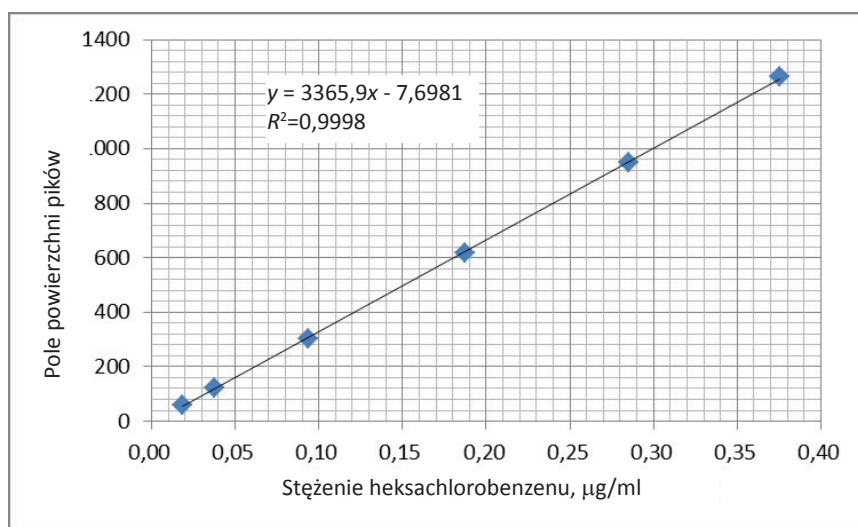
cd. tab. 8

Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni po przechowywaniu roztworów w zamrażarce, %
6	123,40 119,30 120,70	121,13	1,70	-2,26
7	123,10 124,10 122,15	123,12	0,80	-0,66
9	121,80 119,30 118,90	120,00	1,28	-3,17

Wyznaczenie parametrów kalibracyjnych metody

W celu wyznaczenia zakresu metody zbadano trzy serie roztworów kalibracyjnych heksachlorobenzenu w heksanie o wzrastających stężeniach 0,018 ÷ 0,375 µg/ml. Roztwory oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych w rozdziale:

„Warunki oznaczania chromatograficznego”. Uzyskane krzywe kalibracyjne miały charakter liniowy, średni współczynnik korelacji otrzymanych krzywych kalibracyjnych wyniósł 0,9998. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia heksachlorobenzenu w roztworach wzorcowych przedstawiono graficznie na rysunku 2.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia heksachlorobenzenu w heksanie. Kolumna HP-5, temperatura kolumny programowana, detektor ECD

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano trzy serie po osiem roztworów heksachlorobenzenu w heksanie o stężeniach: 0,0188; 0,0938 i 0,188 µg/ml. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach, jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach, obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 1,88; 1,06; 0,84%.

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Granice wykrywalności oraz granice oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analizy ślepych próbek. Do ich obliczenia wykorzystywano wyliczoną wartość standardowego odchylenia próbek oraz współczynnik nachylenia krzywych kalibracyjnych. Dane walidacyjne metody przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9.
Dane walidacyjne metody oznaczania heksachlorobenzenu (HCB)

Walidowane parametry	Heksachlorobenzen
Zakres pomiarowy	0,0003 ÷ 0,006 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	120 l
Zakres krzywej wzorcowej	0,018 ÷ 0,375 µg/ml
Granica wykrywalności	0,34 ng/ml 5,3 ng/m ³
Granica oznaczalności	1,02 ng/ml 17 ng/m ³
Całkowita precyzja badania, %	5,18
Względna niepewność całkowita, %	12
Niepewność rozszerzona, %	23

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania heksachlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń 0,0003 ÷ 0,006 mg/m³, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów. Zastosowana kolumna kapilarna HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,25 µm w temperaturze programowanej umożliwia oznaczanie heksachlorobenzenu w obecności: tetrachloru węgla, trichloroetenu, tetrachloroetenu, chlorobenzenu, 1,2,4-trichlorobenzenu, 1,2,3-trichlorobenzenu, heksachlorocyklopentadienu, pentachlorofenolu. Heksan jest

odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji heksachlorobenzenu z filtra polipropylenowego. Współczynnik odzysku wynosi 0,96.

Opracowana metoda umożliwi oznaczanie frakcji wdychalnej heksachlorobenzenu na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego.

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

PIŚMIENNICTWO

- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2015). Toxicological profile for hexachlorobenzene. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, GA [https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp90.pdf].
- GESTIS (2018). Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany [dostęp: 28.08.2018; http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index-2.jsp].
- Grimalt J.O., Sunyer J., Moreno V., Amaral O.C., Sala M., Rosell A., Anto J.M., Albaiges J. (1994). Risk excess of soft-tissue sarcoma and thyroid cancer in a community exposed to airborne organochlorinated compound mixtures with a high hexachlorobenzene content. *Int. J. Cancer* 56(2), 200–203.
- HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2018). National institutes of health. Health & Human Services. U.S. National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda, USA [dostęp: 28.08.2018; http://toxnet.nlm.nih.gov].
- IARC (2001). Hexachlorobenzene. In some thyrotropic agents. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, vol. 79. Lyon, France. International Agency for Research on Cancer, 493–568.
- Konwencja Sztokholmska (2001). Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, sporządzona w Sztokholmie dnia 22.05.2001 r.

[Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, done at Stockholm on 22.05.2001]. DzU 2009, nr 14, poz. 76.

Koradecka D., Skowroń J. (2016). Działalność Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w latach 2014-2016 [The activity of the Interdepartmental Commission for Maximum Admissible Concentrations and Intensities for Agents Harmful to Health in the Working Environment in 2014–2016]. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment]* 4(90), 5–39.

Murayama H., Mukai H., Mitobe H., Moriyama N. (2000). Simple method for determining trace pesticides in air using extraction disks. *Analytical sciences* 16, 257–263.

PN-EN 482+A1:2016 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-04236-2:1994 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości sześciochlorobenzenu. Oznaczanie sześciochlorobenzenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [Polish standard].

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 (WE) nr 850/2004 z dnia 29.04.2004 r. dotyczące trwałych zanieczyszczeń organicznych i zmieniające dyrektywę 79/117/EWG (OJ L 158, 30.4.2004, p. 7–49) [Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS) [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 (Text with EEA relevance)]. Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r., L 353.

SCOEL (2014). Recommendation from the Scientific Committee for occupational exposure limits for hexachlorobenzene. SCOEL/SUM/188/2013.

Starek A. (2016). Heksachlorobenzen – frakcja wdychalna. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [Hexachlorobenzene – inhalable fraction. Documentation of proposed values of occupational exposure limits]. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment]* 89(3), 67–102.

Yagoh H., Murayama H., Suzuki T., Tominaga Y., Shibuya N., Masuda Y. (2006). Simultaneous monitoring method of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organic pollutants in the atmosphere using activated carbon fiber filter paper. *Analytical sciences* 22, 583–590.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA HEKSACHLOROBENZENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania heksachlorobenzenu (nr CAS 118-74-1) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie heksachlorobenzenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,0003 mg/m³ (dla próbki powietrza 120 l).

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

Zasada metody polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu heksachlorobenzenu na filtrze polipropylenowym, umieszczonym w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej, a następnie ekstrakcji heksanem i analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu w sprawdzonym zakresie liniowych wskazań detektora wychwytu elektronów.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Dokładność ważenia

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

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej i pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

5.1. Heksachlorobenzen

5.2. Heksan

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy heksachlorobenzenu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć 7,2 mg roztworu heksachlorobenzenu wg punktu 5.1., kolbę uzupełnić do kreski heksanem i dokładnie wymieszać. Zawartość heksachlorobenzenu w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi 0,72 mg.

Roztwór przechowywany w zamrażarce zachowuje trwałość przez co najmniej dziewięć dni.

5.4. Roztwór wzorcowy pośredni heksachlorobenzenu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 50 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski heksanem i wymieszać. Zawartość heksachlorobenzenu w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi 0,0036 mg.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej dziewięć dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze heksachlorobenzenu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,10; 0,25; 0,5; 0,75 i 1 ml roztworu wzorcowego pośredniego heksachlorobenzenu wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski heksanem i wymieszać. Zawartość heksachlorobenzenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,018; 0,036; 0,09; 0,18 0,27 i 0,36 µg.

Roztwory przechowywane w zamrażarce zachowują trwałość przez co najmniej dziewięć dni

5.6. Roztwór do wyznaczania współczynnika odzysku

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 0,5 ml roztworu wzorcowego podstawowego heksachlorobenzenu wg punktu 5.3., kolbę uzupełnić do kreski heksanem i wymieszać. Zawartość heksachlorobenzenu w 1 ml tak przygotowanego roztworu wynosi 0,036 mg.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej dziewięć dni.

5.7. Gazy sprężone do chromatografu

Azot jako gaz nośny i gaz do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz sprzęt pomocniczy niżej wymieniony:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy wyposażony w detektor wychwytu elektronów z dozownikiem umożliwiającym dzielenie próbki.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdział heksachlorobenzenu od heksanu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z poli(5%-difenyl-95%-dimetylosiloksanem) i o grubości filmu 0,25 µm.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Filtry

Filtry polipropylenowe o średnicy 25 mm.

6.5. Kolby

Stosować kolby stożkowe Erlenmeyera o pojemności 25 ml, wyposażone w korki.

6.6. Próbnik

Stosować próbnik do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu.

6.7. Strzykawki

Strzykawki do cieczy o pojemności 10 ÷ 2 000 µl.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza przez filtr wg punktu 6.4., umieszczony w próbniku wg punktu 6.6., przepuścić 120 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

Pobrane próbki powietrza przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez siedem dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział heksachlorobenzenu od heksanu oraz innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania ko-

lumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 135 °C (10 min)
 - przyrost temperatury 20 °C /min
 - temperatura końcowa 230 °C (1,25 min)
- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura detektora wychwytu elektronów 300 °C
- strumień objętości gazu nośnego (azot) 1,8 ml/min
- strumień objętości gazu pomocniczego (azot) 60 ml/min
- strumień objętości gazu anodowego (azot) 6 ml/min
- dzielnik próbki 20: 1
- dozowanie próbki 2 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą strzykawki wg punktu 6.7. po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych heksachlorobenzenu wg punktu 5.5. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie heksachlorobenzenu w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbek powietrza filtry przenieść do kolb wg punktu 6.5. Następnie dodać po 2 ml heksanu wg punktu 5.2., kolby zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Po tym czasie roztwory z nad filtrów oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar, wprowadzając do chromatografu po 2 µl badanych roztworów. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików heksachlorobenzenu według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie heksachlorobenzenu, w mikrogramach na mililitr.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Na pięć filtrów wg punktu 6.4. nanieść kolejno po 10 μ l roztworu do wyznaczenia współczynnika odzysku wg punktu 5.6. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Filtry wysuszyć i ekstrahować 2 ml heksanu przez 30 min. Uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8.

Jednocześnie wykonać oznaczenie heksachlorobenzenu, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie strzykawką do 2 ml heksanu po 10 μ l roztworu do wyznaczenia współczynnika odzysku wg punktu 5.6.

Współczynniki odzysku dla heksachlorobenzenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku heksachlorobenzenu na chromatogramach roztworów po ekstrakcji,
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji heksachlorobenzenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia piku heksachlorobenzenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

- c – stężenie heksachlorobenzenu w roztworze znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach,
- 2 – objętość roztworu użytego do ekstrakcji heksachlorobenzenu z filtra, w mililitrach,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczana zgodnie z punktem 11.

