



Oznaczanie 1,2-dihydroksybenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną¹

Determination of 1,2-dihydroxybenzene in the air at workplaces by gas chromatography with flame ionization detection

JOANNA KOWALSKA

<https://orcid.org/0000-0002-1431-3089>

e-mail: jokow@ciop.pl

DOROTA KONDEJ

<https://orcid.org/0000-0001-9033-1273>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 120-80-9

Streszczenie

1,2-Dihydroksybenzen (DHB) to bezbarwna substancja krystaliczna o charakterystycznym zapachu, która zmienia kolor na brązowy pod wpływem powietrza i światła. 1,2-Dihydroksybenzen stosuje się w przemyśle jako przeciwutleniacz. Narażenie pracowników na 1,2-dihydroksybenzen może wystąpić podczas jego produkcji, przetwarzania i stosowania substancji chemicznej, przy czym główne drogi narażenia pracowników na substancję to inhalacyjna, dermalna i przez układ pokarmowy. Celem badań było opracowanie metody oznaczania 1,2-dihydroksybenzenu do oceny narażenia zawodowego w zakresie $1/10 \div 2$ zaproponowanej wartości NDS (10 mg/m^3). Metoda polega na pobraniu obecnego w powietrzu 1,2-dihydroksybenzenu przez układ złożony z filtra włókna szklanego i rurki pochłaniającej zawierającej dwie warstwy sorbentu XAD-7, ekstrakcji roztworem *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Metoda umożliwia oznaczanie 1,2-dihydroksybenzenu w powietrzu w zakresie stężeń $1,0 \div 20,0 \text{ mg/m}^3$. Metoda została poddana walidacji zgodnie z normą PN-EN 482. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: 1,2-dihydroksybenzen, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

1,2-Dihydroxybenzene is a colorless crystalline substance with a characteristic odor that turns brown when exposed to air and light. It is used in industry as an antioxidant. Worker exposure to 1,2-dihydroxybenzene can occur during the production, processing and use of the chemical, through inhalation, dermal and gastrointestinal routes. The aim of the study was to develop a method for the determination of 1,2-dihydroxybenzene to assess occupational exposure within $1/10-2$ of the proposed MAC value (10 mg/m^3). The method involves the collection of 1,2-dihydroxybenzene in a system consisting of a glass fiber filter and a tube containing two layers of XAD-7 sorbent, extraction with a solution of *N,N*-dimethylformamide in methanol, and chromatographic analysis of the resulting solution. The method allows the determination of

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

1,2-dihydroksybenzen w powietrzu w zakresie stężenia od 1.0 do 20.0 mg/m³. Metoda została zwalidowana zgodnie z PN-EN 482. Zakres artykułu obejmuje zdrowie i bezpieczeństwo środowiska i kwestie bezpieczeństwa będące przedmiotem badań w naukach o zdrowiu i inżynierii środowiska.

Keywords: 1,2-dihydroksybenzen, chromatografia gazowa, powietrze w miejscu pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Adres do korespondencji/Corresponding author: Joanna Kowalska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy; 00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16, e-mail: jokow@ciop.pl

WPROWADZENIE

1,2-Dihydroksybenzen (katechol, DHB), (numer CAS: 20-80-9) jest organicznym związkim należącym do grupy pochodnych fenolu (GESTIS 2023). Substancja jest jednym z izomerów strukturalnych dihydroksybenzenu – formą *orto*- z grupami hydroksylowymi przyłączonymi w pozycji 1 i 2 do pierścienia benzenowego – obok rezorcynolu (izomer *meta*-; 1,3-dihydroksybenzen) i hydrochinonu (izomer *para*-; 1,4-dihydroksybenzen). Wybrane właściwości fizykochemiczne 1,2-dihydroksybenzenu przedstawiono w tabeli 1.

1,2-Dihydroksybenzen to polifenol roślinny, który występuje naturalnie w środowisku (PubChem 2023). Jest stosowany w syntezie farmaceutyków i insektycydów (ChemicalBook 2023). Związek wykorzystuje się jako przeciwutleniacz w przemyśle gumowym, chemicznym i naftowym (Haz-Map 2023; PubChem 2023). 1,2-Dihydroksybenzen ma zastosowanie jako wywoływacz fotograficzny, do farbowania wyrobów futrzarskich, jako półprodukt do przeciwutleniaczy w gumie i olejach smarowych oraz w inhibitorach polimeryzacji (EPA 2023). Występuje w klejach i uszczelniaczach, paliwach, regulatorach pH i produktach do uzdatniania wody, produktach do obróbki powierzchni metalowych i niemetalowych, chemikaliach laboratoryjnych i półprzewodnikach. Stosowany jest jako półprodukt w przemyśle chemicznym. 1,2-Dihydroksybenzen był używany jako środek przeciwgrzybiczy (PubChem 2023). W przeszłości stosowano go także jako środek utleniający w farbach do włosów oraz jako przeciwutleniacz w perfumach i olejkach eterycznych (ChemicalBook 2023; Haz-Map 2023). Obecnie stosowanie 1,2-dihydroksybenzenu w produktach kosmetycznych jest zabronione (PubChem 2023).

Narażenie pracowników na 1,2-dihydroksybenzen może wystąpić podczas jego produkcji, przetwarzania i stosowania, przy czym główne

drogi narażenia na związek to inhalacyjna, dermalna i przez układ pokarmowy (OECD 2003).

1,2-Dihydroksybenzen ma zharmonizowaną klasyfikację przedstawioną w tabeli 3 załącznika VI do rozporządzenia WE nr 1272 (CLP), (Rozporządzenie... 2008), która jest następująca:

- działanie rakotwórcze: kategoria 1B (Carc. 1B), H350: może powodować raka (droga pokarmowa),
- działanie mutagenne na komórki rozrodcze: kategoria 2 (Muta. 2), H341: podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne (układ oddechowy, droga pokarmowa),
- toksyczność ostra: kategoria 3 (Acute Tox. 3), H311: działa toksycznie w kontakcie ze skórą, H301: działa toksycznie po połknięciu,
- działanie żrące/drażniące na skórę: kategoria 2 (Skin Irrit. 2), H315: działa drażniąco na skórę,
- poważne uszkodzenia oczu/działa drażniąco na oczy (Eye Irrit. 2), H319: działa drażniąco na oczy.

1,2-Dihydroksybenzen został zarejestrowany zgodnie z rozporządzeniem REACH i jest produkowany i/lub importowany do Europejskiego Obszaru Gospodarczego w ilości $\geq 1000 \div < 10\ 000$ ton rocznie (ECHA 2023). 1,2-Dihydroksybenzen na dzień 20.05.2023 r. ma 7 aktywnych rejestracji w ramach REACH z następujących państw: Niemiec, Hiszpanii, Holandii, Włoch, Francji, Węgier i Wielkiej Brytanii (ECHA 2023).

W Polsce nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia dla 1,2-dihydroksybenzenu, natomiast wartości dopuszczalne obowiązują dla pozostałych izomerów dihydroksybenzenu, tj. 1,3-dihydroksybenzenu (rezorcynolu) i 1,4-dihydroksybenzenu (hydrochinonu), (Rozporządzenie... 2018; Skowroń i in. 2022). Podczas 104. posiedzenia Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników

Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy, które odbyło się 16 marca 2023 r., Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych i Pyłowych zaproponował przyjęcie dla 1,2-dihydroksybenzenu wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) na poziomie 10 mg/m³ oraz wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) na poziomie 20 mg/m³. Ze względu na potencjalnie znaczący wkład w narażenie wchłaniania przez skórę należy oznakować 1,2-dihydroksybenzen w wykazie wartości NDS symbolem „skóra”.

1,2-Dihydroksybenzen, który jest ciałem stałym, zgodnie z metodą OSHA PV2014 (OSHA 1992a) jest wyodrębniany z powietrza za pomocą próbnika OVAS-7, podobnie jak inne pochodne fenolu, tj. rezorcynol w metodzie NIOSH 5701 (NIOSH 1997) i metodzie OSHA PV2053 (OSHA 1994) oraz 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenol w metodzie OSHA PV2108 (OSHA 1992b). Próbник OVS-7 jest szklaną rurką zawierającą filtr z włókna szklanego (o średnicy 13 mm) umieszczony przed warstwą żywicy XAD-7 (270 mg) oddzieloną przegrodą

z pianki od krótszej warstwy żywicy XAD-7 (140 mg). Do odzysku/desorpcji w metodzie OSHA PV2014 stosowano roztwór *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu (OSHA 1992a). Oznaczenia ilościowe 1,2-dihydroksybenzenu prowadzono z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (OSHA 1992a).

Na podstawie danych literaturowych przeprowadzono badania doświadczalne w celu dobrania warunków pobierania próbek powietrza i parametrów oznaczania chromatograficznego, które pozwolą na oznaczenie 1,2-dihydroksybenzenu na poziomie 1/10 zaproponowanej wartości NDS, tj. 1 mg/m³, w obecności substancji współwystępujących. W celu potwierdzenia przydatności metody do zamierzonego zastosowania przeprowadzono jej pełną walidację.

Opracowaną metodę oznaczania 1,2-dihydroksybenzenu przedstawiono w załączniku w formie procedury analitycznej.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne 1,2-dihydroksybenzenu (DHB), (ECHA 2023; GESTIS 2023; PubChem 2023)

Table 1. Physicochemical properties of 1,2-dihydroxybenzene (DHB) (ECHA 2023; GESTIS 2023; PubChem 2023)

Nazwa parametru	Właściwości 1,2-dihydroksybenzenu
Numer w rejestrze CAS	120-80-9
Wzór sumaryczny	C ₆ H ₆ O ₂
Masa molowa	110,11 g/mol
Stan skupienia	ciało stałe, krystaliczne, bezbarwne, staje się brązowe pod wpływem powietrza i światła, o charakterystycznym zapachu
Gęstość (w temp. 20°C)	1,34 ÷ 1,37 g/cm ³ (ECHA 2023)
Temperatura topnienia	105°C (GESTIS 2023)
Temperatura wrzenia	245°C (GESTIS 2023)
Prężność par	5 mmHg w temp. 104°C; 10 mmHg w temp. 118°C (PubChem 2023); 5 ÷ 53 300 Pa w temp. 25 ÷ 221,5°C (ECHA 2023)
Rozpuszczalność	dobrze rozpuszczalny w wodzie: 430 mg/l w temp. 20°C (GESTIS 2023); 451 ÷ 804 g/l w temp. 20 ÷ 60°C (ECHA 2023); rozpuszczalny w: etanolu, eterze etylenowym, chloroformie, pirydynie, acetonie
Współczynnik podziału: n-oktanol/woda (log Kow)	0,88 (GESTIS 2023)
Temperatura zapłonu	127°C
Synonimy	pirokatechol, pyrocatechol, 1,2-benzenediol, 1,2-dihydroxybenzene, catechol, 2-hydroxyphenol, catechin, oxyphenic acid

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Agilent Technologies 7820A sprzężony z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz programem sterującym OpenLAB CDS A.02.03.002 (Agilent Technologies, Chiny). Do oznaczania substancji zastosowano kolumnę kapilarną HP-5 z usieciowanym poli(5%-difenyl-95%-dimetylosiloksanem), o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,25 μm (J&W Scientific, USA).

Do pobierania próbek stosowano pompy ssące GilAir Plus umożliwiające pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości (Sensidyne, USA). Do przeprowadzenia ekstrakcji analitu z sorbentów stosowano łaźnię ultradźwiękową (POLSONIC, Polska). Wzorec odważano na wadze analitycznej BP 221S (Sartorius, USA). Próbki przechowywano w chłodziarko-zamrażarce (Ariston, Włochy).

Odczynniki i materiały

W badaniach stosowano następujące odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: 1,2-dihydroksybenzen (Sigma-Aldrich, USA), hydrochinon (1,4-dihydroksybenzen), (Sigma-Aldrich, USA), rezorcynol (1,3-dihydroksybenzen), (Sigma-Aldrich, Japonia), 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenol (Merck, Niemcy), *o*-krezol (Merck, Niemcy), *m*-krezol (Merck, Niemcy), *p*-krezol (Merck, Niemcy), fenol (Aldrich, Niemcy), *N,N*-dimetyloformamid (POCH, Polska) oraz metanol (Sigma-Aldrich, Francja).

Do pobierania próbek stosowano rurki pochłaniające ORBO-615 wypełnione dwiema warstwami sorbentu XAD-7 (60/30 mg), numer kat. 20053 (Supelco USA) oraz filtry z włókna szklanego (GF) o średnicy 25 mm, numer kat. 1820-025 (Whatman, Chiny). Wykorzystywano również szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, strzykawki szklane, naczynka stożkowe do desorpcji o pojemności ok. 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania, kolby stożkowe, oprawki do filtrów.

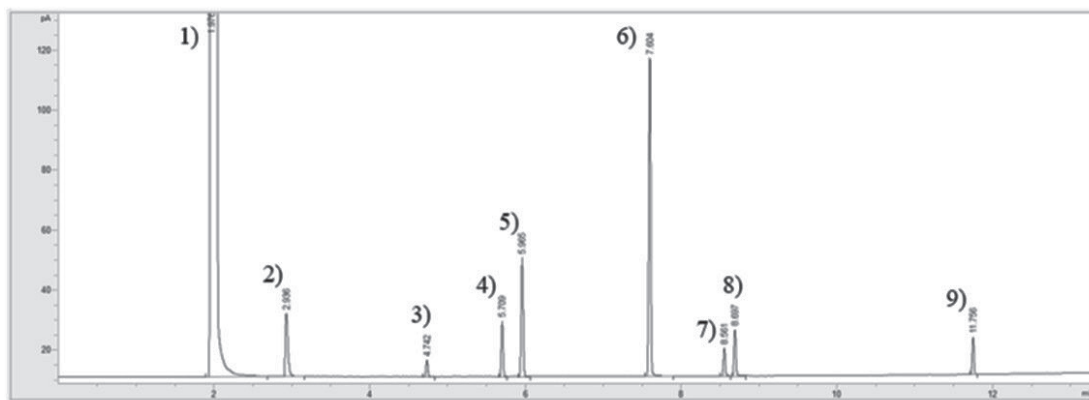
Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

Przy opracowaniu metody oznaczania 1,2-dihydroksybenzen (DHB) w powietrzu na stanowiskach pracy parametry oznaczania chromatograficznego ustalono tak, aby uzyskać rozdział tego związku od substancji współwystępujących. Wykorzystano technikę chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID).

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego 1,2-dihydroksybenzen:

- kolumna kapilarna HP-5 (30 m \times 0,32 mm; 0,25 μm)
- temperatura kolumny programowana:
- temperatura początkowa 70°C (1 min)
- przyrost temperatury 10°C /min
- temperatura końcowa 200°C (1 min)
- temperatura dozownika 250°C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- dzielnik próbek 50: 1
- dozowanie próbek 2 μl
- temperatura detektora FID 280°C
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- strumień objętości azotu 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min.

Sprawdzono, że 1,2-dihydroksybenzen może być oznaczany w podanych wyżej warunkach w obecności: metanolu, *N,N*-dimetyloformamidu, fenolu, *o*-, *m*- i *p*-krezolu, hydrochinonu, rezorcynolu i 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu (ryc. 1).



Rycina 1. Chromatogram roztworu 1,2-dihydroksybenzenu (DHB) i substancji współwystępujących. Detektor FID, kolumna HP-5. Objasnienia: 1) metanol (1,98 min), 2) *N,N*-dimetyloformamid (2,94 min), 3) fenol (4,74 min), 4) *o*-krezol (5,71 min), 5) *m*- i *p*-krezol (5,97 min), 6) 1,2-dihydroksybenzen (7,60 min), 7) hydrochinon (8,56 min), 8) rezorcynol (8,70 min), 9) 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenol (11,76 min). **Figure 1.** Chromatogram of a solution of 1,2-dihydroxybenzene (DHB) and co-occurring substances. FID detector, HP-5 column. Explanations: 1) methanol (1.98 min), 2) *N,N*-dimethylformamide (2.94 min), 3) phenol (4.74 min), 4) *o*-cresol (5.71 min), 5) *m*- i *p*-cresol (5.97 min), 6) 1,2-dihydroxybenzene (7.60 min), 7) hydroquinone (8.56 min), 8) resorcinol (8.70 min), 9) 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (11.76 min).

Pobieranie próbek powietrza

W celu oznaczenia 1,2-dihydroksybenzenu w powietrzu w metodzie OSHA PV2014 zaleca się przepuszczenie 100 l powietrza (ze strumieniem objętości powietrza 1 l/min) przez próbnik OVS-7 i stosowanie do ekstrakcji roztworu *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu (DMF/MeOH) o stężeniu 0,25 µl/ml (OSHA 1992a). Próbnik OVS-7 zawierający filtr z włókna szklanego GF o średnicy 13 mm i dwie warstwy sorbentu XAD-7 (200/100 mg), (dostępny w handlu, ale kosztowny) zastąpiono w badaniach układem składającym się z połączonego szeregowo filtra GF (o średnicy 25 mm) umieszczonego w oprawce i rurki pochłaniającej zawierającej dwie warstwy sorbentu XAD-7 (60/30 mg) od strony dłuższej warstwy zabezpieczone warstwą włókna szklanego.

W celu sprawdzenia warunków pobierania próbek powietrza przeprowadzono badania na próbkach zawierających stężenia 1,2-dihydroksybenzenu w powietrzu na poziomie 20 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 60 l (co odpowiada 2 NDS).

Na cztery filtry GF (o średnicy 25 mm) naniesiono 40 µl roztworu 1,2-dihydroksybenzenu w DMF/MeOH o stężeniu 30 mg/ml. Filtry pozostawiono do wyschnięcia na 1 h w temperaturze pokojowej. Filtry z naniesionym 1,2-dihydroksybenzenem

(umieszczone w oprawkach) połączono z rurkami pochłaniającymi z XAD-7 (60/30 mg). Za pomocą pompki przepuszczono przez próbki 60 l powietrza z ustalonym strumieniem objętości wynoszącym 500 ml/min (dwa zestawy) i 170 ml/min (dwa zestawy). Następnie każde medium zbierające: filtr, warstwy sorbentu, warstwę włókna szklanego poprzedzającą dłuższą warstwę sorbentu poddano oddzielnie ekstrakcji z wykorzystaniem 2 ml roztworu DMF/MeOH. Szczelnie zamknięte kolby z próbkami poddano działaniu ultradźwięków przez 30 min.

Sprawdzono również warunki pobierania próbek krótkoterminowych (15-minutowych). W tym celu na dwa filtry GF (o średnicy 25 mm) naniesiono 20 µl roztworu 1,2-dihydroksybenzenu w DMF/MeOH o stężeniu 30 mg/ml, co odpowiada stężeniu 40 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 15 l (2 NDSC). Filtry pozostawiono do wyschnięcia na 1 h w temperaturze pokojowej. Filtry z naniesionym 1,2-dihydroksybenzenem (umieszczone w oprawkach) połączono z rurkami pochłaniającymi z XAD-7 (60/30 mg). Za pomocą pompki przepuszczono przez próbki 15 l powietrza z ustalonym strumieniem objętości wynoszącym 1 l/min. Następnie postępowano jak z próbkami powietrza o objętości 60 l. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań pochłaniania 1,2-dihydroksybenzenu (DHB) z wykorzystaniem układu złożonego z filtra z włókna szklanego i rurki pochłaniającej z sorbentem XAD-7**Table 2.** Results of adsorption studies of 1,2-dihydroxybenzene (DHB) using a system consisting of a glass fiber filter and an adsorption tube with sorbent XAD-7

Objętość powietrza	Masa 1,2-dihydroksybenzenu naniesiona na filtr, µg	Powierzchnia piku			
		filtr GF	warstwa włókna szklanego	I warstwa XAD-7	II warstwa XAD-7
60 l (500 ml/min przez 120 min)	1200	214,5 217,8	7,3 8,1	42,4 38,1	nw
60 l (170 ml/min przez 360 min)	1200	177,3 175,1	nw	76,0 72,3	nw
15 l (1000 ml/min przez 15 min)	600	129,0 123,7	nw	nw	nw

Objaśnienie: nw – nie wykryto.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wykazano, że przepuszczenie powietrza (60 l) z mniejszym strumieniem objętości w dłuższym czasie powoduje zmniejszenie zawartości 1,2-dihydroksybenzenu na filtrze i wzrost zawartości zatrzymanego związku na pierwszej warstwie XAD-7. Ilość 1,2-dihydroksybenzenu analizowana w pierwszej warstwie sorbentu XAD-7 potwierdza konieczność stosowania układu filtra z włókna szklanego z rurką pochłaniającą jako próbnik.

Przyjęto następujący sposób pobierania próbek powietrza: przez układ składający się z filtra z włókna szklanego i rurki pochłaniającej (zawierającej dwie warstwy sorbentu XAD-7) przy pobieraniu próbek długookresowych przepuścić 60 l powietrza ze strumieniem objętości do 500 ml/min (zaleca się pobieranie próbek przez czas nie dłuższy niż 120 min), a przy pobieraniu próbek krótkookresowych (chwilowych) przepuścić 15 l powietrza ze strumieniem objętości 1000 ml/min.

Kalibracja

W celu wyznaczenia zakresu krzywej wzorcowej przygotowano trzy serie roztworów 1,2-dihydroksybenzenu (DHB) w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu (0,25 µl/ml). Stężenia 1,2-dihydroksybenzenu w roztworach wzorcowych ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy 0,1 ÷ 2 NDS;
0,5 ÷ 2 NDSC
- objętość powietrza pobranego do analizy 60 l

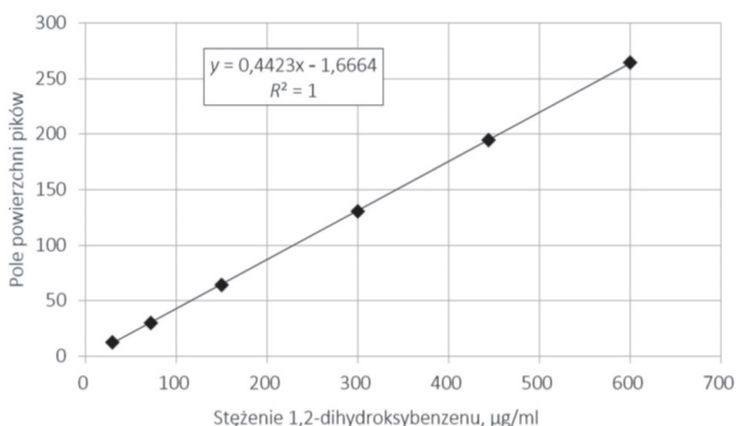
- objętość powietrza pobranego do analizy (dla próbek 15-minutowych) 15 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji 2 ml
- zakres stężeń roztworów wzorcowych 30 ÷ 600 µg/ml.

Roztwory 1,2-dihydroksybenzenu w roztworze DMF/MeOH o wzrastających stężeniach od 30 µg/ml do 600 µg/ml poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 2 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych.

Uzyskane krzywe kalibracyjne były liniowe w badanym zakresie stężeń 1,2-dihydroksybenzenu. Współczynniki korelacji dla poszczególnych serii pomiarowych wyniosły: 0,9999; 0,9999 i 1. Na rycinie 2 przedstawiono wykres zależności średniej powierzchni pików od stężenia 1,2-dihydroksybenzenu w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu w założonym zakresie metody.

Precyzja

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 10 ml po: 50 µl (I seria), 500 µl (II seria)



Rycina 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 1,2-dihydroksybenzenu (DHB) w roztworach kalibracyjnych
Figure 2. Plot of peak area dependence of 1,2-dihydroxybenzene (DHB) concentration in calibration solutions

i 1000 µl (III seria) roztworu 1,2-dihydroksybenzenu w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu o stężeniu 6,0 mg/ml. Po dopełnieniu kolb mieszaniną DMF/MeOH do kreski 1 ml przygotowanych roztworów poszczególnych serii zawierał kolejno: 30, 300 i 600 µg 1,2-dihydroksybenzenu. Wykonano po dwa pomiary chromatograficzne 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. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych zestawiono w tabeli 3.

Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 5,81; 1,26 i 1,39%.

Badanie stopnia ekstrakcji (desorpcji i odzysku) dla trzech stężeń zakresu pomiarowego

Wykonano oznaczenie współczynnika ekstrakcji 1,2-dihydroksybenzenu z mediów pochłaniających, tzn. filtra z włókna szklanego GF, warstwy włókna szklanego poprzedzającej pierwszą warstwę sorbentu w rurce pochłaniającej i sorbentu XAD-7 (w ilości odpowiadającej pierwszej warstwie sorbentu w rurce pochłaniającej, tj. 60 mg) dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. Na media pochłaniające umieszczone razem w kolbie stożkowej naniesiono po: 2, 20 i 40 µl roztworu 1,2-dihydroksybenzenu w roztworze do ekstrakcji (roztwór *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu o stężeniu

0,25 µl/ml – DMF/MeOH) o stężeniu 30 mg/ml (po sześć próbek dla każdego poziomu stężenia). Kolby pozostawiono w warunkach laboratoryjnych na 4 h. Następnie dodano 2 ml DMF/MeOH i poddano ekstrakcji w łaźni ultradźwiękowej przez 30 min. Roztwory z kolb analizowano chromatograficznie.

Wykonano także oznaczanie 1,2-dihydroksybenzenu w trzech roztworach porównawczych dla każdego poziomu stężenia przez wprowadzenie odpowiednio: 2, 20 i 40 µl roztworu 1,2-dihydroksybenzenu o stężeniu 30 mg/ml do 2 ml DMF/MeOH.

Po odczytaniu powierzchni pików na chromatogramach badanych roztworów obliczono współczynniki desorpcji/odzysku. Wyniki badań wydajności desorpcji/odzysku podane w tabeli 4 wskazują, że roztwór DMF/MeOH jest dobrym rozpuszczalnikiem do wymycia 1,2-dihydroksybenzenu zatrzymanego zarówno na filtrze z włókna szklanego, jak i sorbencie XAD-7. Średni współczynnik odzysku dla 1,2-dihydroksybenzenu wynosi 0,97.

Trwałość próbek i roztworów

Trwałość pobranych próbek (z zastosowaniem filtra GF o średnicy 25 mm i rurki pochłaniającej z XAD-7) badano w następujący sposób: na umieszczone w kolbie stożkowej o objętości 10 ml filtr z włókna szklanego GF, warstwę włókna szklanego poprzedzającą pierwszą warstwę sorbentu w rurce pochłaniającej i sorbent XAD-7 (w ilości odpowiadającej pierwszej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. 60 mg) naniesiono 2 i 40 µl roztworu 1,2-dihydroksybenzenu (DHB) o stężeniu 30 mg/ml. Próbkę przechowywano w temperaturze pokojowej (bez

Tabela 3. Precyzja oznaczeń kalibracyjnych 1,2-dihydroksybenzenu (DHB)**Table 3.** Precision of 1,2-dihydroxybenzene (DHB) calibration determinations

Roztwór o stężeniu 30 µg/ml		Roztwór o stężeniu 300 µg/ml		Roztwór o stężeniu 600 µg/ml	
Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni	Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni	Powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia z powierzchni
I seria		II seria		III seria	
12,1	11,90	128,6	129,35	261,1	263,40
11,7		130,1		265,7	
11,3	11,70	132,2	131,00	267,7	265,70
12,1		129,8		263,7	
12,8	12,70	130,3	130,70	262,0	263,70
12,6		131,1		265,4	
11,8	12,55	130,3	130,95	271,8	269,55
13,3		131,6		267,3	
13,5	13,45	131,9	131,65	272,6	272,65
13,4		131,4		272,7	
13,2	13,10	130,9	132,65	270,5	268,35
13,0		134,4		266,2	
12,9	13,35	130,9	133,05	268,4	268,10
13,8		135,2		267,8	
13,0	13,20	132,3	132,15	261,9	263,50
13,4		132,0		265,1	
Średnia powierzchnia pików	12,74	Średnia powierzchnia pików	131,44	Średnia powierzchnia pików	266,87
Odchylenie standardowe, S	0,74	Odchylenie standardowe, S	1,65	Odchylenie standardowe, S	3,72
Współczynnik zmienności, v_1 , %	5,81	Współczynnik zmienności, v_2 , %	1,26	Współczynnik zmienności, v_3 , %	1,39
Średnia precyzja średni współczynnik zmienności dla zakresu, $v_{zakresu}$, %			3,52		

Tabela 4. Wydajność ekstrakcji 1,2-dihydroksybenzenu (DHB) roztworem DMF/MeOH z filtra GF, warstwy z włókna szklanego i 60 mg sorbentu XAD-7**Table 4.** Extraction efficiency of 1,2-dihydroxybenzene (DHB) with DMF/MeOH solution from GF filter, glass fiber layer and 60 mg of XAD-7 sorbent

Badane parametry	Masa 1,2-dihydroksybenzenu		
	60 µg	600 µg	1200 µg
Średnia powierzchnia pików z roztworów	9,3	128,4	265,3
Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	9,7	132,0	268,5
Średni współczynnik odzysku	0,96	0,97	0,99
Odchylenie standardowe	0,3	3,2	3,9

dostępu światła) i w chłodziarce. Analizowano po trzy zestawy w dniu przygotowania próbek oraz po 1, 3 i 7 dniach przechowywania. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 5 i 6. Uzyskane wyniki wskazują, że próbki nie są trwałe i należy je analizować najpóźniej następnego dnia po pobraniu.

Przyjęto następujący sposób postępowania z próbkami po ich pobraniu. Bezpośrednio po pobraniu próbek powietrza należy przenieść filtr GF razem z dłuższą warstwą sorbentu z rurki pochłaniającej i warstwą z włókna szklanego poprzedzającą tę warstwę do kolby stożkowej. Drugą warstwę (krótszą) sorbentu przesypać oddzielnie z rurki pochłaniającej do kolby stożkowej. Tak przygotowane próbki przechowywane w temperaturze

pokojoyej (zabezpieczone przed dostępem światła) należy analizować następnego dnia po pobraniu.

W celu wyznaczenia trwałości roztworów 1,2-dihydroksybenzenu w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu pozostawiono w chłodziarce trzy roztwory 1,2-dihydroksybenzenu w DMF/MeOH o stężeniach: 30; 300, 600 µg/ml i badano ich trwałość w kolejnych dniach przechowywania. Wyniki przedstawiono w tabeli 7. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że roztwory wzorcowe robocze o stężeniu 30 µg/ml przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 7 dni, natomiast roztwory o stężeniu powyżej 300 µg/ml są trwałe przez 14 dni.

Tabela 5. Trwałość próbek (filtr GF, warstwa z włókna szklanego i 60 mg sorbentu XAD-7 umieszczone razem w szklanej kolbie stożkowej) przechowywanych w temperaturze pokojowej (bez dostępu światła)

Table 5. Persistence of samples (GF filter, glass fiber layer and 60 mg of XAD-7 sorbent placed together in a glass conical flask) stored at room temperature (without access to light)

Masa 1,2-dihydroksybenzenu, µg	Czas przechowywania, liczba dni	Pole powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni pików, %
60	0	7,10	6,70	0,29	0
		6,60			
		6,40			
	1	6,50	6,37	0,12	-4,98
		6,20			
		6,40			
	3	4,30	4,93	0,53	-26,37
		4,90			
		5,60			
	7	4,70	4,63	0,33	-30,85
		4,20			
		5,00			
1200	0	254,00	257,07	2,32	0
		259,60			
		257,60			
	1	258,20	252,33	5,76	-1,84
		244,50			
		254,30			
	3	252,40	246,77	3,99	-4,01
		243,80			
		244,10			
	7	238,50	243,13	3,88	-5,42
		242,90			
		248,00			

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy europejskiej PN-EN 482. Granicę wykrywalności oraz granicę oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analizy trzech ślepych prób. Szacując względną niepewność

całkowitą metody, uwzględniono składowe niepewności procesu pobierania próbek i procesu analitycznego.

Dane walidacyjne dla metody oznaczania 1,2-dihydroksybenzenu przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 6. Trwałość próbek (filtr GF, warstwa z włókna szklanego i 60 mg sorbentu XAD-7 umieszczone razem w szklanej kolbie stożkowej) przechowywanych w chłodziarce

Table 6. Persistence of of samples (GF filter, glass fiber layer and 60 mg of XAD-7 sorbent placed together in a glass conical flask) stored in the refrigerator

Masa 1,2-dihydroksybenzenu, µg	Czas przechowywania, liczba dni	Pole powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni pików, %
60	0	9,20	9,40	0,36	0
		9,90			
		9,10			
	1	9,30	9,00	0,22	-4,26
3	8,80	7,23	1,11	-23,05	
	8,90				
7	3	8,80	4,83	0,66	-48,58
		6,60			
		6,30			
1200	0	4,10	257,37	5,82	0
		5,70			
		4,70			
	1	258,10	247,10	2,00	-3,99
		264,10			
		249,90			
	3	246,50	238,90	4,13	-7,18
		249,80			
		245,00			
	7	233,70	238,67	8,10	-7,27
		243,80			
		239,20			
7	238,00	238,67	8,10	-7,27	
	248,90				
	229,10				

Tabela 7. Trwałość roztworów 1,2-dihydroksybenzenu (DHB) w DMF/MeOH przechowywanych w chłodziarce
Table 7. Persistence of solutions of 1,2-dihydroxybenzene (DHB) in DMF/MeOH stored in the refrigerator

Stężenie roztworu, µg/ml	Czas przechowywania, liczba dni	Pole powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni pików, %
30	0	11,1 11,7	11,40	0,30	0
	1	10,9 11,2	11,05	0,15	3,07
	7	10,6 10,9	10,75	0,15	5,70
	14	10,5 10,0	10,25	0,25	10,09
300	0	130,3 131,1	130,70	0,40	0
	1	129,2 125,2	127,20	2,00	2,68
	7	130,5 131,1	130,80	0,30	-0,08
	14	127,9 130,1	129,00	1,10	1,30
600	0	267,7 263,7	265,70	2,00	0
	1	258,6 260,6	259,45	1,15	2,35
	7	257,4 261,7	259,55	2,15	2,31
	14	260,9 269,9	265,40	4,50	0,11

Tabela 8. Parametry walidacyjne metody oznaczania 1,2-dihydroksybenzenu (DHB)
Table 8. Validation parameters of 1,2-dihydroxybenzene (DHB) determination method

Walidowane parametry	Wartość
Zakres pomiarowy	1,0 ÷ 20 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	60 l
Zakres krzywej wzorcowej	30 ÷ 600 µg/ml
Granica wykrywalności	0,4 µg/ml 0,01 mg/m ³
Granica oznaczalności	1,0 µg/ml 0,03 mg/m ³
Względna niepewność całkowita	13,2%
Niepewność rozszerzona ($k = 2$)	26,4%

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania doświadczalne pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania 1,2-dihydroksybenzenu (DHB) w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $1,0 \div 20,0 \text{ mg/m}^3$, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Zastosowana kolumna kapilarna HP-5 o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,25 μm w temperaturze programowanej umożliwia oznaczanie 1,2-dihydroksybenzenu w obecności pozostałych izomerów dihydroksybenzenu: rezorcynolu, hydrochinonu oraz fenolu i *o*-, *m*-, *p*-krezolu. Roztwór *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu jest

odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji 1,2-dihydroksybenzenu z filtra z włókna szklanego i sorbentu XAD-7. Średni współczynnik ekstrakcji wyniósł 0,97.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie 1,2-dihydroksybenzenu na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia oraz 1/2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego i może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego.

Procedurę oznaczania 1,2-dihydroksybenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENICTWO

ChemicalBook (2023). Catechol, https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalProperties_CB7300091_EN.htm [dostęp: 3.08.2023].

ECHA, European Chemical Agency (2023). Pyrocatechol. Brief Profile 19.05.2023, <https://echa.europa.eu/pl/brief-profile/-/briefprofile/100.004.025> [dostęp: 29.06.2023].

GESTIS (2023). GESTIS Substance database. Germany, Sankt Augustin, BG Institute for Occupational Safety and Health. Pyrocatechol, <https://gestis-database.dguv.de/data?name=010700> [dostęp: 28.06.2023].

Haz-Map (2023). Catechol, <https://haz-map.com/Agents/346> [dostęp: 3.08.2023].

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1998). Method No. 5701. Resorcinol. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM).

OECD Organisation for Economic Cooperation and Development (2003). Screening Information Data Set (SIDS). Initial Assessment Report for SIAM 17: 1,2-Dihydroxybenzene (pyrocatechol, catechol), OECD, Paris.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1992a). Method No. PV2014. Catechol (Pyrocatechol). Organic Service Branch I, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1992b). Method No. PV2108. Di-*tert*-butyl-*p*-cresol (Partially Validated Method #2108). Organic Service Branch I, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1994). Method No. PV2053. Resorcinol. Organic Service Branch I, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah.

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

PubChem (2023). National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Catechol, CID 289, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/289> [dostęp: 28.06.2023].

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286 ze zm.

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

Skowroń J., Zapór L., Miranowicz-Dzierżawska K. (2022). Działalność Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w 2021 r. oraz plan pracy w 2022 r. Podst. Met. Oceny Środow. Pr 1(111), 5–22.

US EPA, United States Environmental Protection Agency (2023). Catechol (Pyrocatechol) 120-80-9, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/catechol-pyrocatechol.pdf> [dostęp: 3.08.2023].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1,2-DIHYDROKSYBENZENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania 1,2-dihydroksybenzenu (numer CAS: 120-80-9) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Najmniejsze stężenie 1,2-dihydroksybenzenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w procedurze, wynosi $1,0 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 60 l).

2. Powołania normatywne

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

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

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu 1,2-dihydroksybenzenu na filtrze z włókna szklanego i sorbencie XAD-7, wymyciu zatrzymanej substancji roztworem *N,N*-dimetyloformamidu w metanolu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z substancjami niebezpiecznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte substancje i roztwory 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 substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. 1,2-Dihydroksybenzen

5.2. Metanol

5.3. *N,N*-Dimetyloformamid

5.4. Roztwór do ekstrakcji/wymywania

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć $25 \mu\text{l}$ *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.3, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2 i dokładnie wymieszać. Stężenie *N,N*-dimetyloformamidu w tak przygotowanym roztworze wynosi $0,25 \mu\text{l/ml}$.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,2-dihydroksybenzenu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć ok. 300 mg 1,2-dihydroksybenzenu, kolbę uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,2-dihydroksybenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi ok. 30 mg/ml . Obliczyć stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej 7 dni.

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni 1,2-dihydroksybenzenu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć $2,0 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,2-dihydroksybenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi ok. $6,0 \text{ mg/ml}$. Obliczyć stężenie roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość co najmniej 7 dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze

1,2-dihydroksybenzenu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 50; 120; 250; 500; 750 i 1000 μ l roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.6, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4 i wymieszać. Stężenie w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 30,0; 72,0; 150,0; 300,0; 450,0 i 600 μ g/ml.

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej 7 dni.

5.8. Filtry

Filtry z włókna szklanego (GF) o średnicy 25 mm i średnicy porów 1,2 μ m.

5.9. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami sorbentu XAD-7 (60 i 30 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

5.10. Kolby stożkowe

Kolby stożkowe o pojemności 10 ml wyposażone w korki.

5.11. Oprawki do filtrów

Oprawki do filtrów o średnicy 25 mm.

5.12. Strzykawki

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 2,5 ml.

5.13. Gazy sprężone do chromatografu

Hel jako gaz nośny, wodór, azot i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie 1,2-dihydroksybenzenu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna z poli(5%-difenyl-95%-dimetylosiloksanem) jako fazą stacjonarną o grubości filmu 0,25 μ m, o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm (np. HP-5).

6.3. Pompa ssąca

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

6.4. Łaźnia ultradźwiękowa

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg punktu 5.8 umieszczony w oprawce wg punktu 5.11 połączony z rurką pochłaniającą wg punktu 5.9 przepuścić 60 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza do 500 ml/min; przy pobieraniu próbek długookresowych zaleca się pobieranie próbek przez czas nie dłuższy niż 120 min oraz 15 l powietrza ze strumieniem objętości powietrza 1000 ml/min – przy pobieraniu próbek krótkookresowych (chwilowych).

Bezpośrednio po pobraniu próbek powietrza należy przenieść filtr wg punktu 5.8 razem z dłuższą warstwą sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9 i włóknem szklanym poprzedzającym tę warstwę do kolby stożkowej wg punktu 5.10. Drugą warstwę (krótszą) sorbentu przesypać oddzielnie z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9 do kolby stożkowej wg punktu 5.10. Tak przygotowane próbki przechowywane w temperaturze pokojowej i zabezpieczone przed dostępem światła należy analizować najpóźniej następnego dnia po pobraniu.

Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających zawierających filtr z włókna szklanego i dwie warstwy sorbentu XAD-7 (np. OVS-7) dostępnych w handlu.

Pobrane próbki przechowywane w temperaturze pokojowej (zabezpieczone przed dostępem światła) należy analizować najpóźniej następnego dnia po pobraniu.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie 1,2-dihydroksybenzenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny wg punktu 6.2 zastosowano przykładowe warunki oznaczania:

- temperatura dozownika 250°C
- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 70°C (1 min)
 - przyrost temperatury 10°C/min
 - temperatura końcowa 200°C (1 min)
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- dzielnik próbki 50: 1
- dozowanie próbki 2 μ l

- temperatura detektora FID 280°C
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- strumień objętości azotu 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych 1,2-dihydroksybenzenu wg punktu 5.7. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg 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 1,2-dihydroksybenzenu, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Do kolb z próbkami przygotowanymi wg rozdziału 7 dodać po 2 ml roztworu wg punktu 5.4, kolby zamknąć i poddać ekstrakcji w łaźni ultradźwiękowej przez 30 min. Po tym czasie roztwór znad filtra i sorbentów oznaczyć chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego uzyskanego roztworu. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,2-dihydroksybenzenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie 1,2-dihydroksybenzenu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

11. Wyznaczanie współczynnika ekstrakcji

W pięciu kolbach stożkowych wg punktu 5.10 umieścić filtr wg punktu 5.8 razem z dłuższą warstwą sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9 i włóknem szklanym poprzedzającym tę warstwę. Następnie na zawartość kolb nanieść po 20 µl roztworu 1,2-dihydroksybenzenu wg punktu 5.5. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą czysty filtr wg punktu 5.8, dłuższą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9 i włókno szklane poprzedzające tę warstwę. Kolby zamknąć i pozostawić bez dostępu światła

do następnego dnia. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg rozdziału 10. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2 ml roztworu do ekstrakcji wg punktu 5.4 po 20 µl roztworu wg punktu 5.5.

Współczynnik ekstrakcji 1,2-dihydroksybenzenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_o – średnia powierzchnia pików 1,2-dihydroksybenzenu roztworów po ekstrakcji,
- P_k – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,2-dihydroksybenzenu roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików 1,2-dihydroksybenzenu roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika ekstrakcji 1,2-dihydroksybenzenu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik ekstrakcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów i rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{2 \cdot (c_1 + c_2)}{V \cdot \bar{d}}$$

w którym:

- c_1 – stężenie 1,2-dihydroksybenzenu w roztworze uzyskanym znad filtra, dłuższej warstwy sorbentu i warstwy włókna szklanego poprzedzającej dłuższą warstwę sorbentu, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- c_2 – stężenie 1,2-dihydroksybenzenu w roztworze uzyskanym znad krótszej warstwy sorbentu, odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- 2 – całkowita objętość badanego roztworu, w mililitrach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr i rurkę pochłaniającą, w litrach,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika ekstrakcji wyznaczona zgodnie z rozdziałem 11.

