

Bestemmelse af opløsningsmiddeldampe ved hjælp af gaschromatografi¹⁾

Av mag. B. Fallentin, København, Danmark

Bestemmelse af forureninger i luften på arbejdspladsen indgår som et vigtigt led i de arbejds hygiejniske profylaktiske foranstaltninger.

Da opløsningsmidler anvendes i stadig stigende grad, er luftforureninger hidrørende fra forskellige opløsningsmidler meget almindeligt forekommende i industrien. Det være sig ved sprøjtemaling, lakeringsprocesser, klæbearbejde, affedtning samt naturligvis en række arbejdsprocesser inden for den kemiske industri.

Til bestemmelse af luftforureninger af arbejds hygiejnisk interesse er der gennem de sidste decennier blevet udviklet en række specialapparater, hvoraf de simpleste og mest udbredte består af en enkel håndpumpe (gummibold el.lign.) med tilhørende indikatorrør eller ampuller, som ved en eller anden farverekation på stedet viser koncentrationen af den pågældende forurening.

Apparater af denne type af fabrikaterne Dräger, M.S.A. og L.K.B. er almindelige i de nordiske lande.

Af mere komplicerede apparater kan nævnes Davis Halidemeter til bestemmelse af halogenkulbrinter (halogenkolväten), Instantaneous Vapordetector, som bl. a. kan anvendes til bestemmelse af styren, og endelig de forskellige explosimetertyper, som uspecifikt registrerer indholdet af brændbare gasser i luften.

I de fleste tilfælde giver disse apparater imidlertid ufuldstændige oplysninger, når der forekommer forskellige luftforureninger i blanding.

Denne mangel har mange af de anvendte kemiske metoder til bestemmelse af luftforureninger også, ikke mindst når talen er om opløsningsmidler.

At dette er en højst uheldig mangel, behøver

jeg blot at belyse med et par eksempler: Man arbejder på en virksomhed samtidig med ethanol og methanol, som har vidt forskellige hygiejniske grænsværdier, nemlig hhv. 1000 og 200 p.p.m.

En bestemmelse af den samlede alkoholconcentration er utilfredsstillende for en vurdering af forholdene.

På tilsvarende måde kommer vi på en medicinalfabrik ud for, at man samtidigt arbejder med 1,2-dichlorethan og 1,1,2,2-tetrachlorethan. Grænseværdierne er hhv. 50 og 5 p.p.m.

Stillet over for disse vanskeligheder må vi være taknemlige for, at den kemiske forskning for ca. 10 år siden fik et nyt værktøj i hænde, som synes at kunne overvinde de fleste af de her nævnte vanskeligheder. Værktøjet er gaschromatografien, egentligen gasvædskechromatografi. Metoden blev første gang beskrevet af James og Martin (1952) og er siden blevet udviklet og forbedret i helt utrolig omfang.

Det vil af hensyn til forståelse af det følgende formentlig være rigtigst at sige et par ord om selve den gaschromatografiske metode.

Princippet er det, at en gasblanding eller en blanding af flygtige vædske — som hurtigt overgår i dampform — indføres i den ene ende af en *kolonne*, et rør, som indeholder en fyldning af et fast, pulveriseret stof, f.eks. porøst keramisk materiale, den såkaldte *bærer*.

På denne bærer, dette inaktive faste stof, er fordelt en højt kogende vædske, voks el.lign. — dette kaldes den *stationære fase*.

Den indførte flygtige prøve føres ved hjælp af en eller anden gas, den såkaldte *bæregas*, gennem kolonnen.

Findes der komponenter i den indførte prøve, som er helt uopløselige i den stationære fase, vandrer de gennem kolonnen med samme hastighed som bæregassen.

1) Föredrag vid nordiska industriläkarmötet i Falsterbo 23—25 maj 1963.

Er der komponenter i prøven, som opløses i den stationære fase, vil disse komponenter forsinkes i deres vandring — jo mere des bedre de opløses i den stationære fase. Den forsinkelse, et bestemt stof får på sin vej gennem kolonnen, kaldes stoffets *retentionstid*.

Det ideelle er naturligvis, at alle komponenter i en blanding har forskellig forsinkelse, altså forskellige retentionstider, således at stofferne kommer ud af kolonnen på separate tidspunkter. Det vil sige sådan, at blandingen er blevet separeret i samtlige enkeltkomponenter.

Nu er det vigtigt, at man kan registrere, hvornår de enkelte komponenter kommer ud af kolonnen, og helst skulle man også kunne se, hvor meget der er af hver enkelt komponent i blandingen.

Man anbringer derfor en passende detector på kolonnens afgangsside.

En almindeligt anvendt detector er den såkaldte katharometer- eller varmeledningsdetector.

I denne passerer gassen gennem et rør, som centralt i sin længderetning har udspændt en elektrisk opvarmet tråd. Kommer der nu foruden bæregas organiske dampe ind i dette rør, ændres varmeledningsforholdene og dermed også trådens temperatur, hvorved også trådens elektriske modstand ændres, hvilket registreres på en rekorder.

Varmeledningsdetectoren er en differential-detector, idet den registrerer de øjeblikkelige ændringer i effluatet.

Elueringskurven viser således en række symmetriske toppe (peaks) på en horizontal basislinie.

Et andet detectorprincip er en integraldetector, som opsummerer den samlede eluerede masse, således at man får en trappetrinskurve. En detector af denne type anvendtes iøvrigt i det originale arbejde af James og Martin i form af en syrebaseret titrering.

I de senere år er der udviklet særdeles følsomme detectorer, bl.a. *argonionisationsdetectoren* af Lovelock (1958). Da denne detector er anvendt ved vore undersøgelser, skal jeg kort beskrive den.

Når gasser passerer et kammer, hvori der er

anbragt en kilde med joniserende stråling, fremkalder denne stråling joner og anslåede (exciterede) atomer og molekyler. Som strålingskilde anvendes Sr 90 eller radium.

For de fleste gasser er levetiden af de anslåede (exciterede) atomer, de såkaldte metastabile atomer, kort sammenlignet med levetiden af jonerne. For de ædle (inaktive) gassers vedkommende har de metastabile joner derimod en forholdsvis lang levetid, således at der bliver næsten lige mange metastabile atomer og joner.

I Lovelockdetectoren anvendes argon som bæregas. De fleste organiske molekyler har ioniseringspotentialer, som er mindre end argons exiteringspotentialer (11.6 electron volt). Dette betyder, at når organiske molekyler med argonstrømmen føres ind i joniseringskammeret, vil de metastabile argonatomer ved kollision med de organiske molekyler overføre energi til disse og ionisere dem.

I joniseringskammeret er anbragt en centralelektrode, som er pålagt en passende høj spænding i forhold til detectorhuset.

Den stående joniseringsstrøm, som skyldes argon alene, forøges, når andre gasser eller dampe kommer ind i kammeret.

Strømmen forstærkes og overføres til en rekorder. Den mindste stofmængde, som detectoren under optimale forhold kan påvise, er 10^{-14} g/sek.

For snart 5 år siden anskaffede vi en simpel glasbygget gaschromatograf med katharometer-detector. Dette apparat blev anvendt til analyse af opløsningsmidler og gjorde her god fyldest; men til bestemmelse af opløsningsmiddeldampe ville vi gerne arbejde med en væsentlig større følsomhed. Vi anskaffede derfor for 2 år siden en PYE-argongaschromatograf, som er udstyret med en jonisationsdetector af den før omtalte type.

Med dette udstyr er det — på grund af den store følsomhed — muligt direkte på en injiceret prøve af luft fra en arbejdsplads, at få tydelige "peaks" for de enkelte komponenter af opløsningsmiddeldampe i luften.

Man kan udtage luftprøver i gaspipetter. Vi

anvender gerne pipetter på 300 ml. Man kunne frygte, at der ved opbevaring af pipetterne, efter at prøverne er taget, skulle forekomme tab af de opsamlede opløsningsmiddeldampe. For en række almindelige opløsningsmidler har vi imidlertid ved forsøg fundet, at det er muligt at opbevare prøverne i indtil 8 dage uden tab.

Når en luftprøve skal overføres til gaschromatografen, forsynes gaspipetten med en serumcap, hvori kanylen på en lufttæt Hamiltonsprøjte indføres.

Da vi som regel kun udtager et par prøver a 2—10 ml, er det i almindelighed overflødigt at træffe særlige foranstaltninger til kompensering for den udtagne luftmængde.

Jeg skal vise et par eksempler på gaschromatogrammer af sådanne luftprøver. I det første tilfælde er der hovedsagelig xylen med de normale forureninger af toluen og ætylbenzen i luften. Den samme prøve er kørt igennem en kolonne med stationær fase: polyethylenglykol 400 og en med squalan.

Det næste eksempel viser en mere kompliceret opløsningsmiddelblanding, hvor vi har 10 forskellige komponenter i luften samtidig. Det drejer sig om en undersøgelse ved lakeringsmaskiner.

For kalibrering injiceres normalt prøver af standardgasblandinger, som fremstilles ved, at en afvejet mængde opløsningsmiddel bringes til fordampning og fordeling i et lukket system med kendt volumen.

I et åbent system har vi mulighed for at fremstille en konstant strøm af kontamineret luft. En luftstrøm passerer et par absorbere med det pågældende opløsningsmiddel anbragt i termostat, således at luften mættes med damp ved den pågældende temperatur. Herefter blandes denne luftstrøm med en anden (kraftigere) strøm af ren luft. Ved at variere forholdet mellem de to luftstrømme, kan koncentrationen af opløsningsmiddeldampe i blandingen varieres.

Metoden med udtagning af luftprøver i gaspipetter har dog den begrænsning, at de nødvendigvis må repræsentere øjeblikksbilleder af opløsningsmiddeldamp-koncentrationen. Da der ved forskellige arbejdsprocesser oftest er tale om

væsentlige koncentrationssvingninger, måtte man for at få et fuldstændigt billede af expositionsforholdene, udtage et meget stort antal af sådanne pipetteprøver — sådanne øjeblikksbilleder.

Man ville derfor gerne fortsat have mulighed for at foretage målinger over længere perioder til en sikrere bestemmelse af de gennemsnitlige koncentrationer.

Under hensyn til de mange fordele, gaschromatografien byder, var det naturligt også at søge denne anvendt i forbindelse med sådanne langtidsmålinger.

En nærliggende mulighed ville være at adsorbere og akkumulere dampene på et fast stof som f.eks aktive kul og derefter ved hurtig desorption føre prøven ind i den gaschromatografiske kolonne. Når man arbejder med en argonjonisationsdetector, giver vanddamp i luften dog en del vanskeligheder ved denne fremgangsmåde — vanskeligheder, som man dog i nogen grad kan imødegå ved anvendelse af en forkolonne, som tilbageholder vand længe i forhold til en række af de organiske dampe.

Den mest tilfredsstillende teknik synes dog at være, at anvende små adsorptionsrør med gaschromatografisk kolonnefyldning. Det medfører på den anden side, at man må arbejde med et ganske lille luftvolumen, hvorfor man nærmer sig prøvetagningsforhold, der igen nærmest svarer til øjeblikksbilleder. Vi arbejder fortsat med at forbedre denne teknik.

Ved de hidtil benyttede kemiske metoder til bestemmelse af opløsningsmiddeldampe i luften suges luften ofte gennem absorbere med en eller anden passende absorptionsvædske — det mest anvendelige er alkohol, som har den fordel at være billig og dertil meget ren.

At kombinere denne fremgangsmåde med en gaschromatografisk analyse af absorptionsvædsken med de tilbageholdte opløsningsmiddeldampe, har givet særdeles tilfredsstillende resultater.

I flere tilfælde er absorption i alkohol ved stuetemperatur dog ikke tilstrækkelig god; men ved en nedkøling med tøris opnås en væsentlig forbedring.

Ved bestemmelse af trichlorethan fandtes således ved absorption i alkohol ved stuetemperatur — gennemsugningshastighed $1/2$ l/min. — kun ca. 50 % af den tilbageholdte mængde i l. absorberer, medens man ved nedkøling med tør is fandt 96—99 % i l. absorber.

Ved selve chromatograferingen overdoserer man med hensyn til alkohol (indtil 10 μ l), idet man på denne måde får en fra alkohol tydeligt separeret og målelig peak for trichlorethan (på polyethylenglykol 400). Trichlorethanmængden er proportional med arealet af den frekomne peak, men ved ensartede betingelser m.h.t. dosering kan man i praksis simpelthen tage peakhøjden som mål for trichlorethanmængden, idet man får tilfredsstillende proportionalitet mellem højde og koncentration (mængde).

Ved de indledende forsøg fandt vi dog variationer i detektorens følsomhed fra dag til dag, hvorfor vi daglig medtager i alle tilfælde en standard.

Variationerne skyldes formentlig varierende fugtighed i systemet, og det har da også vist sig, at vi — efter at være blevet opmærksomme på forholdet — ved stabile driftsforhold, med gaschromatografen i uafbrudt drift — d.v.s. uden afbrydelse af varme og argongennemstrømning om natten — opnår at have meget små variationer i følsomheden.

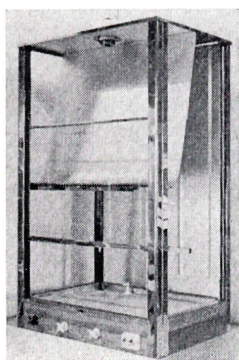
I den foreliggende form lader metoden sig uden videre anvende på alle de stoffer, der med den anvendte stationære fase har retentionstider mindre end alkohol. F.eks. acetone, methylethylketon, methanol, ether, methylacetat, ethylacetat, tetrachlorkulstof, methylenchlorid, trichlorethylen, svovlkulstof o.s.v.

Også når det pågældende opløsningsmiddel har en retentionstid, som er passende større end absorptionsvædsken, lader bestemmelsen sig gennemføre. F.eks. xylen i alkohol på en squalan-kolonne.

Nu har alkoholpeaken på grund af overdosering en meget udtalt tailing. Man kan derfor i visse tilfælde som absorptionsvædske anvende et af de så stoffer, som argonionisationsdetektoren er meget lidt følsom for, nemlig acetonitril, som vil "fylde" meget lidt i chromatogrammet.

Endelig kan man have fordel af at anvende en absorptionsvædske, som har meget lille retentionstid, som f.eks. hexan på polyethylenglykol-kolonnen, således at der bliver "god plads" til komponenter med større retentionstider.

Jeg har her kun beskæftiget mig med bestemmelse af opløsningsmidler i atmosfæreluft, men metoden vil kunne udvikles til bestemmelse af opløsningsmidler i organismen, i blod, i urin m.v.



LABORATORIESKÅP

Tillverkas för alla ändamål

GÖSTA SVENSSON AB

Söderhams-Laboratorieskåp · Tel. 0270/12261