

**SAMMENLIGNENDE UNDERSØKELSE AV KULLRØR OG PASSIVE
PRØVETAKERE FOR ORGANISKE LØSEMIDLER**

INNLEDENDE LABORATORIE- OG FELTFORSØK MED TOLUEN

PER E. FJELDSTAD

MERETE GJØLSTAD

SYVERT THORUD

HD 877/82

AVDELING: Avdeling for organisk kjemi

ANSVARSHAVENDE: Cand.real. Per E. Fjeldstad

STIKKORD: Kullrør, passive prøvetakere, toluen

YRKESHYGIENISK INSTITUTT

AUGUST 1982

**SAMMENLIGNENDE UNDERSØKELSE AV KULLRØR OG PASSIVE
PRØVETAKERE FOR ORGANISKE LØSEMIDLER**

INNLEDENDE LABORATORIE- OG FELTFORSØK MED TOLUEN

PER E. FJELDSTAD

MERETE GJØLSTAD

SYVERT THORUD

HD 877/82

AVDELING: Avdeling for organisk kjemi

ANSVARSHAVENDE: Cand.real. Per E. Fjeldstad

STIKKORD: Kullrør, passive prøvetakere, toluen

YRKESHYGIENISK INSTITUTT

AUGUST 1982

1. SAMMENDRAG

Ved laboratorieforsøk er kullrør og passive prøvetakere av typen 3500 Organic Vapor Monitor (3M), Protek G-AA (DuPont) og ORSA 5 (Dräger diffusjonsrør) sammenlignet ved påsetting av toluen, desorpsjon med N.N-dimetylformamid og påfølgende gasskromatografisk analyse.

Undersøkelsen viste at Protek dosimetre ga omtrent samme resultat som kullrør, mens utbyttet for Dräger diffusjonsrør var lavere og varierte mer. 3M dosimetre ga utbytte tett oppunder kullrør.

Resultatene fra feltforsøk med måling av toluen ved A/S Hjemmet viste samme tendens som laboratorieforsøkene. Overensstemmelsen mellom kullrør og Protek dosimetre var god, mens Dräger diffusjonsrør og 3M dosimetre ga vesentlig lavere resultater.

De utførte forsøk omfatter bare et lite antall prøver og for å trekke sikre konklusjoner må mer omfattende undersøkelser gjennomføres.

2. INNLEDNING

I de senere år har det kommet på markedet i Norge forskjellige passive prøvetakere for oppsamling av organiske løsemidler. Disse omfatter dosimetre og rør som alle benytter diffusjon av gasser som oppsamlingsprinsipp, og de fleste er lagd med tanke på væskedesorpsjon av prøvene. Følgende typer var på markedet i Norge da denne undersøkelsen ble igangsatt:

3500 Organic Vapor Monitor	(3M).
Protek G-AA og G-BB	(Du Pont)
Gasbadge	(Abcor)
ORSA 5 diffusjonsrør	(Dräger)
Perkin Elmer diffusjonsrør	(Perkin Elmer).

Sistnevnte diffusjonsrør er først og fremst konstruert for varmedesorpsjon. Siden YHI ikke disponerer utstyr for varmedesorpsjon er Perkin Elmers diffusjonsrør ikke tatt med i undersøkelsen. Gasbadge dosimetre var heller ikke tilgjengelige på dette tidspunkt og er følgelig ikke testet. Mens dette arbeidet ble utført, har SKC også kommet på markedet med passive dosimetre.

Denne rapporten omtaler en innledende undersøkelse som er utført for å sammenligne kullrør og passive prøvetakere for oppsamling av toluen. Både laboratorie- og feltforsøk har blitt gjennomført, men siden passive prøvetakere er relativt kostbare i innkjøp, omfatter forsøkene bare et lite antall prøver. Innkjøp av passive prøvetakere til undersøkelsen er delvis finansiert av Direktoratet for arbeidstilsynet.

3. LABORATORIEFORSØK

Ved laboratorieforsøkene ble de forskjellige typer rør og dosimetre påsatt toluen ved hjelp av mikrolitersprøyte, desorbert med DMF ca. 1 døgn i kjøleskap og analysert gasskromatografisk. Kvantitativ bestemmelse ble gjort ved tillaging av toluenstandarder i DMF til hver type prøvetaker. Standarder og prøver ble behandlet helt analogt.

Ved det første laboratorieforsøket ble 1 μl ren toluen påsatt tils. 4 stk. prøvetakere av hver av typene kullrør (SKC), Dräger diffusjonsrør, Protek og 3M dosimetre. Kullet fra SKC-rørene, Dräger og Protek ble overført til 2 ml prøvevekslerglass og tilsatt 1.5 ml DMF. 3M-dosimetret ble desorbert med 1.5 ml DMF direkte i monitoren. For Protek-dosimetre og Dräger diffusjonsrør var de anvendte prøvevekslerglassene for små til at det var plass til 1.5 ml DMF over filteret/kullet. Desorpsjonsvolumene ble dermed unøyaktige, og resultatene for Protek og Dräger ble beheftet med en viss unøyaktighet i dette forsøket. For Dräger diffusjonsrørene ble det registrert ganske kraftig varmetutvikling ved tilsetning av DMF.

Til hver type prøvetaker ble det lagd en standardløsning $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{l}/\mu\text{l}$ toluen i DMF. 1.5 ml av standarden ble tilsatt kull fra de respektive prøvetakere og benyttet til kvantifisering av prøvene. Standarden til 3M-dosimetret ble imidlertid preparert ved overføring av 1.5 ml standard til dosimetret.

Etter desorpsjon i kjøleskap natten over ble prøver og standarder analysert gasskromatografisk ved hjelp av backflush.

Analysebetingelsene var:

Gasskromatograf:	HP 5880
Kolonne:	3m glass (i.d. 4 mm) med 10% TCEP på 80/100 Chromosorb PAW.
Temperatur ovn:	95°C
Injektortemperatur:	200°C
Detektortemperatur:	250°C

Resultatene, angitt som % gjenfunnet toluen av påsatt mengde, er satt opp i tabell 1A. I tabell 1B er % gjenfinning i forhold til gjenfinning på kullrør angitt.

På grunn av den nevnte unøyaktigheten i volumene, ble en ny forsøksserie gjennomført med Protek dosimetre og Dräger diffusjonsrør. 3 prøvetakere av hver type ble benyttet. Fremgangsmåten var som ved det første forsøket bortsett fra at desorpsjonen med DMF ble utført i 3.5 ml glass for å kunne bruke nøyaktig 1.5 ml desorpsjonsvolum. Etter desorpsjon natten over ble løsningene overført til prøvevekslerglass og analysert gasskromatografisk under de samme betingelser som ved det første forsøket. Standardløsninger på $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{l}/\mu\text{l}$ toluen i DMF ble tillaget og behandlet som prøvene. Resultatene av dette forsøket er angitt i tabell 2.

Samlet tydet disse to forsøksseriene på at Protek dosimetre ga omtrent samme resultat som kullrør, mens Dräger diffusjonsrør viste mer ujevne og til dels lave gjenfinningsresultater. 3M dosimetre ga også gjenfinningsprosent tett oppunder kullrør.

Fordi forsøkene med Dräger diffusjonsrør viste lavere og mer variable resultater ble en ny forsøksserie gjort med 3 Dräger diffusjonsrør. Forsøksopplegget var identisk med det forrige bortsett fra at kullet nå ble desorbent med 3.0 ml DMF, dvs. samme desorpsjonsvolum som produsenten av rørene anbefaler. Resultatene av dette forsøket er vist i tabell 3. Som det fremgår av tabellen ble det også nå variable resultater og relativt dårlig gjenfinning.

En av årsakene til at Dräger diffusjonsrør ga så dårlige resultater, kunne være tap p.g.a. varmeutviklingen ved tilsetting av DMF. For å se litt nærmere på dette ble det gjort en ny forsøksserie hvor 5 Dräger diffusjonsrør på samme måte som tidligere ble påsatt 1 μl toluen hver. Kullet fra 3 av disse rørene ble deretter overført til 3.5 ml glass og så tilsatt 3.0 ml DMF som ved forrige forsøk. Kullet fra de to andre rørene ble overført til 3.5 ml glass hvor det på forhånd var fylt i 3.0 ml

DMF. To standarder, hver på $5 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{l}/\mu\text{l}$ toluen i DMF, ble behandlet analogt. Etter henstand natten over ble prøver og standarder analysert gasskromatografisk under samme betingelser som tidligere. Resultatene er angitt i tabell 4. Forsøket viste ingen merkbar forskjell på rørene hverken i varmeutvikling eller i gjenfinning for toluen.

Som et siste laboratorieforsøk med Dräger diffusjonsrør ble 5 nye rør påsatt 1 μl toluen. Tilsetting av DMF (3.0 ml) til kullet ble for 3 av rørene foretatt med sprøyte ved at kanylen ble stukket gjennom septum i korken på glasset, dvs. korken var hele tiden tett. For de to siste rørene ble DMF, som ved de tidligere forsøkene, tilsatt med pipette før korken ble satt på. Forøvrig var opplegget som før. Resultatene er angitt i tabell 5. Som det fremgår av tabellen kunne det ikke påvises noen signifikant forskjell i gjenfinningsprosenten for toluen ved de to tilsetningsmetodene.

Laboratorieforsøkene med toluen tyder på at Protek dosimetre og kullrør gir omtrent samme gjenfinning. 3M dosimetre viser noe lavere utbytte, mens Dräger diffusjonsrør gir betydelig lavere gjenfinning enn kullrør. Mellom kullrør og Protek ble det ikke påvist noen signifikant forskjell i gjenfinningsprosenten.

4. FELTFORSØK

Etter de innledende laboratorieforsøkene ønsket man å teste prøvetakingsutstyret i en reell arbeidssituasjon ute i industrien for å kunne vurdere passiv prøvetaking mot prøvetaking med Sipin-pumpe og kullrør. Det var ønskelig å foreta målingene i en bedrift hvor forurensningene tidligere var bestemt kvalitativt og hvor det var et begrenset antall løsemidler i bruk. YHI rettet derfor en henvendelse til Hjemmet A/S om å få foreta de nødvendige målinger i deres trykkeri. Tidligere undersøkelser hadde vist at toluen stort sett var det eneste løsemidlet som forekom i luften i trykkeriet. Hjemmet A/S stilte seg positive til denne forespørselen, og målingene ble foretatt i bedriftens trykkeri 20. april 1982.

Forsøket ved Hjemmet A/S ble utført ved at tre personer fra YHI bar prøvetakingsutstyret på seg under opphold i trykkeriet. To måleserier ble gjennomført, - hver av ca. 2 timers varighet. Følgende typer prøvetakingsutstyr ble benyttet:

Sipin-pumper med kullrør (SKC).

Dräger diffusjonsrør.

3M 3500 dosimetre.

Protek G-AA dosimetre.

For Protek dosimetrene ble høyeste prøvetakingshastighet anvendt. Hver forsøksperson hadde foran på overkroppen, både på høyre og venstre side, 1 stk. av hver type prøvetaker, plassert mest mulig samlet. I den andre prøveserien var det ikke tilstrekkelig utstyr til at alle fikk komplette sett.

Målingene foregikk ved at forsøkspersonene gikk frem og tilbake i trykkeriet under prøvetakingsperioden. For å forhindre sprut av toluen unngikk man å komme for nær kildene, spesielt under vask ved papirbrudd.

De innsamlede prøver ble desorbent med DMF samme dag og analysert gasskromatografisk påfølgende dag. Analysebetingelsene var som

ved laboratorieforsøkene. Kullet fra Protek dosimetre og Dräger diffusjonsrør ble overført til 3.5 ml prøveglass og desorbert med henholdsvis 1.5 og 3.0 ml DMF. 3M-monitoren ble desorbert med 1.5 ml DMF direkte i dosimetret. Løsningene ble overført til prøvevekslerglass før GC-analysen neste dag. Kullrørene ble desorbert direkte i prøvevekslerglass med 1.5 ml DMF. Standardløsninger på $5 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{l}/\mu\text{l}$ toluen i DMF ble laget for hver type prøve og behandlet analogt med prøvene. Ved beregning av toluenkonsentrasjonen i luften har vi benyttet de konstanter som produsentene av de respektive prøvetakere har oppgitt for toluen. Resultatene av målingene ved Hjemmet A/S er angitt i tabell 6A. I tabell 6B er resultatene for de passive prøvetakerne angitt i forhold til verdiene for kullrørene.

Dessverre viste det seg at en av Sipin-pumpene hadde vært defekt under prøvetakingen slik at for forsøksperson A foreligger resultat bare fra en kullrørsprøve i hver måleserie. Som tidligere nevnt var ikke det disponible antall 3M dosimetre og Dräger diffusjonsrør større enn at hver person i den andre måleserien bare hadde en slik prøvetaker.

Resultatene fra Hjemmet A/S viser den samme tendensen som laboratorieforsøkene. Overensstemmelsen mellom kullrør og Protek dosimetre er god, mens 3M dosimetre og Dräger diffusjonsrør gir vesentlig lavere verdier.

5. KONKLUSJON

De forsøk som hittil er utført ved YHI for å sammenligne kullrør (SKC) og passive prøvetakere (Protek G-AA og 3M 3500 dosimetre, Dräger diffusjonsrør) tyder på at Protek dosimetre gir best overensstemmelse med kullrør for bestemmelse av toluen.

De omtalte forsøk omfatter kun et lite antall prøvetakere, og flere forsøk må utføres før sikre konklusjoner kan trekkes. For å få undersøkt passive prøvetakeres anvendbarhet må såvel desorpsjonsforsøk som feltforsøk utføres for forskjellige løsemidler og løsemiddelblandinger. Videre må lagringsstabilitet for de ulike løsemidler undersøkes. Nøyaktig gjennomgang og forbedringer av selve analyseprosedyren for de forskjellige dosimetre synes også påkrevd.

Erfaringene med bruk av de 3 typene i felten viser at alle 3 er enkle å bruke, kanskje med et lite fortrinn til Dräger og Protek.

Anvendelse av disse passive prøvetakere innebærer en ekstra arbeidsoperasjon i YHI's analyseopplegg. På grunn av kullmengden og kullsegmentenes størrelse kan desorpsjon ikke utføres direkte i 2 ml prøvevekslerglass som for kullrør. Desorpsjon ble utført i dosimetret (3M) eller i større prøveglass og prøvene ble overført til prøvevekslerglass før analysen. Det ville vært fordelaktig om man kunne unngå denne ekstra arbeidsoperasjon.

Av de undersøkte passive prøvetakere er det bare Protek som har mulighet for to forskjellige prøvetakingshastigheter, noe som kan være en fordel ved korttidsprøver og ved meget lave konsentrasjoner.

Det må dessuten sies å være en ulempe ved disse passive prøvetakere at det foreløpig ikke er mulig å skaffe "refill", noe som virker ytterligere fordyrende. Kun Gasbadge har i Norge vært tilgjengelig med "refill".

VEDLEGG

TABELLER

TABELL 1A. Laboratorieforsøk. % gjenfinning etter påsetting av 1 µl toluen. Desorpsjonsvolum 1.5 ml.

Type	Nr.	1	2	3	4	Middelverdi	Standardavvik
Kullrør		95%	95%	94%	92%	94%	1,4
Dräger*		85%	88%	85%	77%	84%	4,7
3M		89%	88%	90%	92%	90%	1,7
Protek*		93%	94%	90%	95%	93%	2,2

* Unøyaktig desorpsjonsvolum.

TABELL 1B. Laboratorieforsøk. % gjenfinning i forhold til gjenfinning på kullrør (middelverdi for kullrør satt lik 100).

Type	Nr.	1	2	3	4	Middelverdi	Standardavvik
Dräger*		90%	94%	90%	82%	89%	5,0
3M		95%	94%	96%	98%	96%	1,7
Protek*		99%	100%	96%	101%	99%	2,2

* Unøyaktig desorpsjonsvolum.

TABELL 2

Laboratorieforsøk. % gjenfinning etter påsetting av 1 μ l toluen.
Desorpsjonsvolum 1.5 ml.

	1	2	3	Middel- verdi	Standard- avvik
PROTEK	93%	91%	94%	93%	1,5
DRÄGER	90%	80%	67%	79%	11,5

TABELL 3

Laboratorieforsøk med DRÄGER diffusjonsrør. % gjenfinning etter påsetting
av 1 μ l toluen. Desorpsjonsvolum 3,0 ml.

	1	2	3	Middel- verdi	Standard- avvik
DRÄGER	59%	59%	75%	64%	9,2

TABELL 4

Laboratorieforsøk med DRÄGER diffusjonsrør. % gjenfinning etter påsetting av 1 μ l toluen. Desorpsjonsvolum 3.0 ml.

DMF "helt over" kullet	1	78%
	2	84%
	3	77%
Kull overført til glass som inneholdt DMF	4	74%
	5	65%

TABELL 5

Laboratorieforsøk med DRÄGER diffusjonsrør. % gjenfinning etter påsetting av 1 μ l toluen. Desorpsjonsvolum 3.0 ml.

DMF tilsatt med sprøyte gjennom septum	1	77%
	2	80%
	3	80%
DMF tilsatt med pipette	4	82%
	5	82%

TABELL 6A

Resultater fra målingene ved Hjemmet A/S, 20. april 1982.

Person	Side	Målt konsentrasjon toluen i luften				
		KULLRØR	3M	PROTEK	DRÅGER	
Måleserie 1	A	Venstre	- *	115 ppm	165 ppm	124 ppm
	A	Høyre	173 ppm	104 "	153 "	109 "
	B	Venstre	152 "	97 "	143 "	102 "
	B	Høyre	149 "	97 "	145 "	99 "
	C	Venstre	159 "	102 "	145 "	120 "
	C	Høyre	157 "	108 "	159 "	110 "
	A	Venstre	- *	141 "	141 "	
	A	Høyre	149 "	100 "	141 "	98 "
	B	Venstre	130 "		127 "	
Måleserie 2	B	Høyre	130 "	89 "	121 "	94 "
	C	Venstre	137 "		131 "	
	C	Høyre	125 "	92 "	124 "	84 "

* Den ene pumpen var defekt.

TABELL 6B.

Resultatene fra målingene med passive prøvetakere ved Hjemmet A/S beregnet i forhold til måleresultatene med kullrør.

	Person	Side	3M	PROTEK	DRÅGER	
Måleserie 1	A	Høyre	60%	88%	63%	
	B	Venstre	64%	94%	67%	
	B	Høyre	65%	97%	66%	
	C	Venstre	64%	91%	76%	
	C	Høyre	69%	101%	70%	
	A	Høyre	67%	95%	66%	
Måleserie 2	B	Venstre	-	98%	-	
	B	Høyre	69%	93%	72%	
	C	Venstre	-	96%	-	
	C	Høyre	74%	99%	69%	
	Middelerverdi			66%	95%	69%
	Standardavvik			4.1	3.8	4.0