

BADANIA SYNTETYCZNYCH CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH Z ZASTOSOWANIEM CHROMATOGRAFU GAZOWEGO Z DETEKTOREM ECD

Magdalena Wróbel-Jędrzejewska, Urszula Stęplewska

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. W. Dąbrowskiego
Zakład Technologii i Techniki Chłodnictwa w Łodzi

al. J. Piłsudskiego 84, 92-202 Łódź

magdalena.jedrzejewska@ibprs.pl

Streszczenie

Do badań umożliwiających identyfikację niekontrolowanej emisji syntetycznych czynników chłodniczych, na bardzo niskim poziomie stężeń, zastosowano chromatograf gazowy z detektorem ECD. Celem było zbadanie i określenie parametrów wpływających na rozdział chromatograficzny, istotnych dla opracowania nowej metody identyfikacji syntetycznych czynników chłodniczych na najniższych poziomach stężeń. W wyniku dalszych badań możliwe będzie oszacowanie wielkości emisji bezpośredniej, wynikającej z pracy urządzeń i instalacji chłodniczych i klimatyzacyjnych, które zapewniają optymalne warunki temperaturowe w wielu etapach technologicznych produkcji przechowalnictwa i żywności. Opracowana metoda może służyć do dalszych badań zmierzających do ograniczenia i zapobiegania emisji gazów cieplarnianych, a tym samym obniżenia śladu węglowego generowanego przez przemysł rolno-spożywczy.

Słowa kluczowe: czynniki chłodnicze, detektor ECD, metody chromatograficzne, SPME

SYNTHETIC REFRIGERANTS RESEARCH USING GAS CHROMATOGRAPH WITH DETECTOR ECD

Summary

For research identifying uncontrolled emission of synthetic refrigerants at very low concentrations gas chromatograph with ECD detector was used. The work was intended to investigate and determine the parameters affecting the chromatographic separation, essential for the development of new methods for the identification of synthetic refrigerants at the lowest levels of concentration. As a result of further research it will be possible to estimate the size of direct emissions resulting from the operation of the refrigeration equipment and installations and air conditioning systems that provide optimal temperature conditions in many stages of food production technological processes and storage of food products. The developed method can be used for further research to reduce and prevent greenhouse gas

emissions, and thus reduce the carbon footprint generated by the agri-food industry.

Key words: refrigerants, ECD, chromatographic methods, SPME

WSTĘP

Syntetyczne czynniki chłodnicze – chlorofluoropochodne węglowodorów mają negatywny wpływ na środowisko naturalne. Czynniki z grupy chlorofluorowęglowodorów (CFC) i wodorochlorofluorowęglowodorów (HCFC) powodują niszczenie warstwy ozonowej, natomiast z grupy wodorofluorowęglowodorów (HFC) są odpowiedzialne za wzrost efektu cieplarnianego [Forster, Joshi 2005]. W ostatnich latach podjęto liczne działania mające na celu zminimalizowanie tych zagrożeń globalnych. Prawodawstwo Unii Europejskiej szczególnie naciska na zagadnienia związane z ochroną środowiska. Obowiązujące regulacje prawne dotyczące stosowania syntetycznych czynników chłodniczych nakładają szereg ograniczeń i obowiązków na użytkowników tych substancji. Wynika z nich nakaz wymiany jednorodnych czynników chłodniczych (najbardziej szkodliwych dla środowiska) na mieszaniny o mniejszym potencjale tworzenia efektu cieplarnianego oraz zapewnienie hermetyczności instalacji. Pomimo spełnienia tych wymogów konieczny jest również monitoring potencjalnych emisji czynników chłodniczych na możliwie najniższym poziomie stężeń. Trudno ocenić ich skalę, gdyż w większości zakładów brak jest systemów kontroli wycieków syntetycznych czynników chłodniczych z instalacji. Wczesne wykrycie, nawet najmniejszych nieszczelności, daje gwarancję szybkiej reakcji oraz zapobiega całkowitemu rozszczelnieniu instalacji. Identyfikacja tych nieszczelności jest możliwa do zrealizowania w dwojaki sposób: poprzez analizę czynnika chłodniczego obecnego w instalacji lub poprzez analizę powietrza z miejsc, w których znajduje się instalacja chłodnicza czy klimatyzacyjna. Pierwszy sposób wiąże się z zatrzymaniem pracy instalacji w celu pobrania próbki do analizy i generuje dodatkowe koszty związane z przestojem systemu oraz ponownym jego rozruchem. Drugi sposób, bez ingerencji w pracę instalacji, umożliwia wiarygodną ocenę dotyczącą nieszczelności.

Obecnie tylko firma Prozon zajmuje się analizą związków z grup CFC, HCFC i HFC, ale tylko w zakresie wysokich stężeń. W świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 15 maja 2015 r. o substancjach zubożających warstwę ozonową oraz o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 517/2014 z dnia 16 kwietnia 2014 r. w sprawie fluorowanych gazów cieplarnianych) istnieje konieczność kontrolowania okresowo powietrza, zatem wzrośnie zapotrzebowanie na badania obecności syntetycznych czynników w powietrzu w zakresie śladowych stężeń.

W Polsce opracowany został jeden z pierwszych systemów monitoringu stężeń dwóch freonów (CFC-11 i CFC-12) w powietrzu atmosferycznym z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem ECD [Lasa 2003; Lasa, Śliwka 2003; Śliwka i in. 2010; Bielewski 2014]. Związki z grupy CFC są czynnikami chłodniczymi wycofanymi już z użycia. W związku z tym istnieje potrzeba monitoringu obecnie stosowanych czynników chłodniczych, ponieważ ich stężenie w atmosferze będzie miało tendencję wzrostową. Na rynku dostępnych jest coraz więcej różnorodnych czynników chłodniczych [Wallington i in. 2014], co stwarza coraz więcej problemów z ich identyfikacją.

Na podstawie przeprowadzonych prac badawczych [Wróbel-Jędrzejewska i in. 2012 a i b] wykazano, że identyfikacja jednoskładnikowych syntetycznych czynników (pracujących w instalacjach chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz stosowanych do serwisu po regeneracji) może być realizowana z wykorzystaniem chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizującego (FID). FID selektywnie wykrywał chlorofluoropochodne węglowodorów z optymalną czułością względem analizowanych substancji. W ramach pracy statutowej 500-03-ZT-02 opracowana została nowa niskotemperaturowa metoda analizy mieszanin syntetycznych czynników z zastosowaniem chromatografii gazowej z układem chłodzącym z CO₂ i detektorem FID [Wróbel-Jędrzejewska, Stęplewska 2014]. Obie te metody mają jednak ograniczenie, nie nadają się do analizy syntetycznych czynników chłodniczych w zakresie stężeń niskich, dla których konieczne jest zastosowanie innego detektora. Z doniesień literaturowych [Lasa, Śliwka 2006; Śliwka 2014] wynika, że do analizy śladowej tej grupy związków zasadne jest użycie detektora wychwytu elektronów ECD. W związku z tym badania umożliwiające identyfikację niekontrolowanej emisji syntetycznych czynników chłodniczych na bardzo niskim poziomie stężeń będą prowadzone przy użyciu chromatografu gazowego detektorem ECD.

W wyniku tych badań możliwe będzie oszacowanie wielkości emisji bezpośredniej, wynikającej z pracy urządzeń i instalacji chłodniczych i klimatyzacyjnych, które zapewniają optymalne warunki temperaturowe w wielu etapach technologicznych przechowywania i produkcji żywności.

MATERIAL I METODY BADAŃ

Praca miała na celu zbadanie i określenie parametrów wpływających na rozdział chromatograficzny, istotnych dla opracowania nowej metody identyfikacji syntetycznych czynników chłodniczych na najniższych poziomach stężeń. Opracowana metoda może służyć do dalszych badań zmierzających do ograniczenia i zapobiegania emisji gazów

cieplarnianych, a tym samym obniżenia śladu węglowego generowanego przez przemysł rolno-spożywczy.

Metodyka badań obejmowała:

- przygotowanie próbek badawczych o niskich stężeniach czynników chłodniczych w warunkach laboratoryjnych,
- badanie, analizę i opracowanie warunków i sposobu pobierania próbek powietrza z wykorzystaniem metody SPME w warunkach modelowych,
- badanie, analizę i opracowanie optymalnych parametrów rozdziału chromatograficznego (m.in. temperatury, natężenia przepływu gazu nośnego) syntetycznych czynników chłodniczych z detektorem ECD.

Różnorodność i liczba chloro- i fluoropochodnych węglowodorów spełniających rolę czynników chłodniczych jest bardzo duża. Niektóre z tych związków przez wiele lat były wykorzystywane jako czynniki ziębnicze w postaci jednorodnej. Obecnie większość z nich zostaje zastąpiona nowymi mieszaninami tych oraz nowych substancji o niskiej temperaturze wrzenia oraz bardziej ekologicznych. W pracy zostały wykorzystane następujące substancje: R12 (CFC12), R22 (HCFC22) i R134a (HFC134a). Są to chlorofluoropochodne węglowodorów, każdy pochodzący z innej grupy związków. Posłużyły one jako wzorce zewnętrzne czasu retencji i powierzchni (wysokości) pików w optymalizacji metody chromatograficznej.

WYNIKI I DYSKUSJA

W celu wykonywania analizy chromatograficznej syntetycznych czynników chłodniczych z wykorzystaniem detektora ECD należy zoptymalizować warunki oznaczania i opracować nową metodę pomiaru. Do czynników wpływających w największym stopniu na jakość rozdzielania chromatograficznego należą przede wszystkim: temperatura pieca kolumny podczas rozdziału oraz natężenie przepływu gazu nośnego – helu. Inne parametry, które pośrednio wpływają na analizę chromatograficzną, to m.in. warunki przygotowania i dozowania prób oraz nastawy detektora. Poniżej opisane zostały działania podjęte w celu utworzenia metody chromatograficznej do analizy wybranych czynników chłodniczych.

Przygotowanie próbek o niskich stężeniach czynników chłodniczych

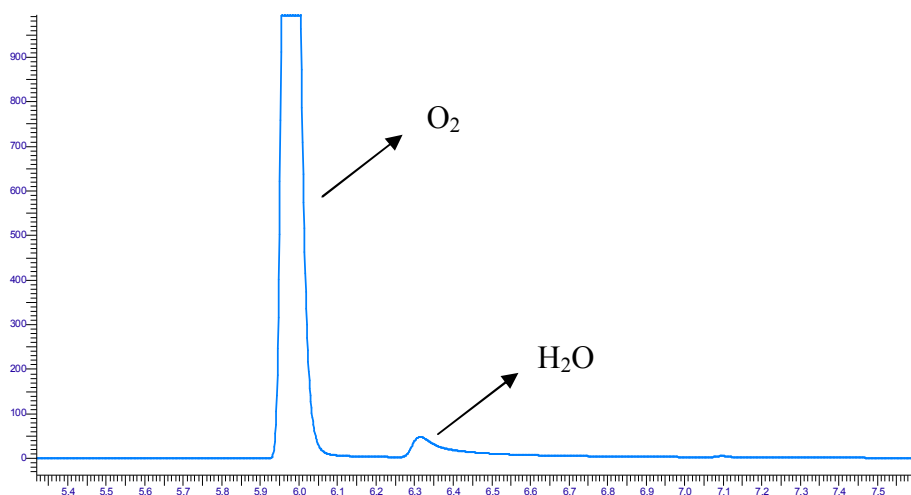
Próbki czynników chłodniczych, użyte do wykonania substancji wzorcowych, to gazy o stężeniu bliskim 100%, zatem konieczne jest wykonanie rozcieńczenia dozowanych próbek. Poddanie analizie chromatograficznej próbki o tak dużym stężeniu jest niekorzystne, zarówno

dla samego aparatu, jak i kolumny chromatograficznej, gdyż grozi jej przeładowaniem. Dodatkowo zastosowany detektor jest przeznaczony do niskich stężeń oznaczanych substancji. Optymalny zakres stężenia analizowanej substancji jest poniżej 100 µl/l.

Uyanik i Hayder przedstawili zbiór metod stosowanych do rozcieńczania substancji niskowrzących [Uyanik, Hayder 1995]. Sporządzanie rozcieńczeń substancji z zastosowaniem technik ciśnieniowych, które pozwalają zachować substancję niskowrzącą w postaci ciekłej, pociąga za sobą konieczność stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury. Najprostsza spośród proponowanych metod przewiduje rozcieńczanie pobranego gazu poprzez opróżnianie strzykawki do połowy objętości i powtórne wypełnianie do całej objętości powietrzem. Jest ona jednak obarczona największym błędem systematycznym. Bardziej precyzyjne są techniki, w których dozuje się ściśle określoną objętość rozcieńczonego gazu do zbiornika o znanej pojemności. W tym wypadku stosuje się miarowe naczynia szklane bądź elastyczne pojemniki do gazu (tzw. torby Tedlara), przy czym te pierwsze dają większą pewność, iż będą za każdym razem wypełniane gazem do tej samej objętości.

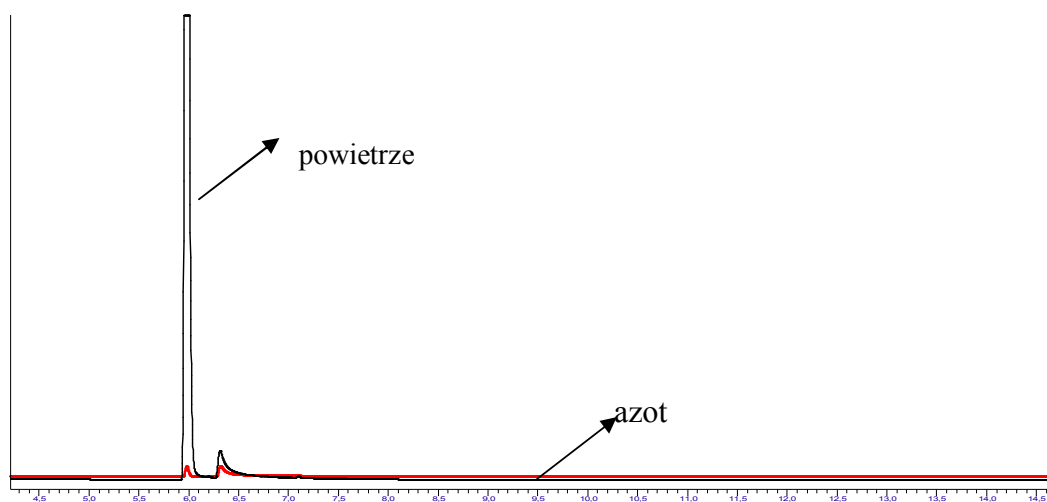
W badaniach wstępnych wykorzystana była pipeta do gazu o pojemności 1 l, wykonana ze szkła i wyposażona w zawory teflonowe po obu stronach oraz membranę silikonową do wprowadzania odmierzonej ilości gazu za pomocą igły.

Metody przygotowania próbek o niskich stężeniach badanego czynnika chłodniczego oparte były na podwójnym rozcieńczeniu. Najpierw czysty czynnik pobierano z ciśnieniowej butli z fazy ciekłej do worka 5 l (zaopatrzonego w zawór z septą), gdzie następowało odparowanie substancji, co zapewniało jednorodny skład badanego gazu. W pierwszym sposobie rozcieńczeń (metoda I), przez septę pobierano 10 µl czynnika za pomocą strzykawki mikrolitowej Hamilton i wprowadzano do pipety gazowej (1000 ml), w której uprzednio została wytworzona próżnia (20 mBar) przy użyciu sprężarki. Następnie próbkę rozcieńczano powietrzem, otrzymując mieszankę o stężeniu 10 ppm. Kolejny etap badań polegał na pobraniu 10 ml mieszanki (10 ppm) i wprowadzeniu do drugiej pipety z wytworzoną próżnią. Próbkę ponownie rozcieńczano powietrzem, uzyskując stężenie 100 ppb. Metodę I poddano modyfikacji, tworząc metodę II, w której postępowano analogicznie jak w metodzie I, z tą różnicą, że pobierano inne objętości w pierwszym rozcieńczeniu 100 µl, co w konsekwencji umożliwiło powstanie gazu wyjściowego o stężeniu 100 ppm. W dalszym etapie pobierano odpowiednią objętość mieszanki 100 ppm do drugiej pipety gazowej z wytworzoną próżnią i rozcieńczano powietrzem, uzyskując odpowiednio stężenia 10 ppm, 1 ppm, 100 ppb, 10 ppb oraz 1 ppb. Uzyskane mieszanki poddawano analizie chromatograficznej z zastosowaniem własnej metody, której parametry przedstawiono w tabeli 2.

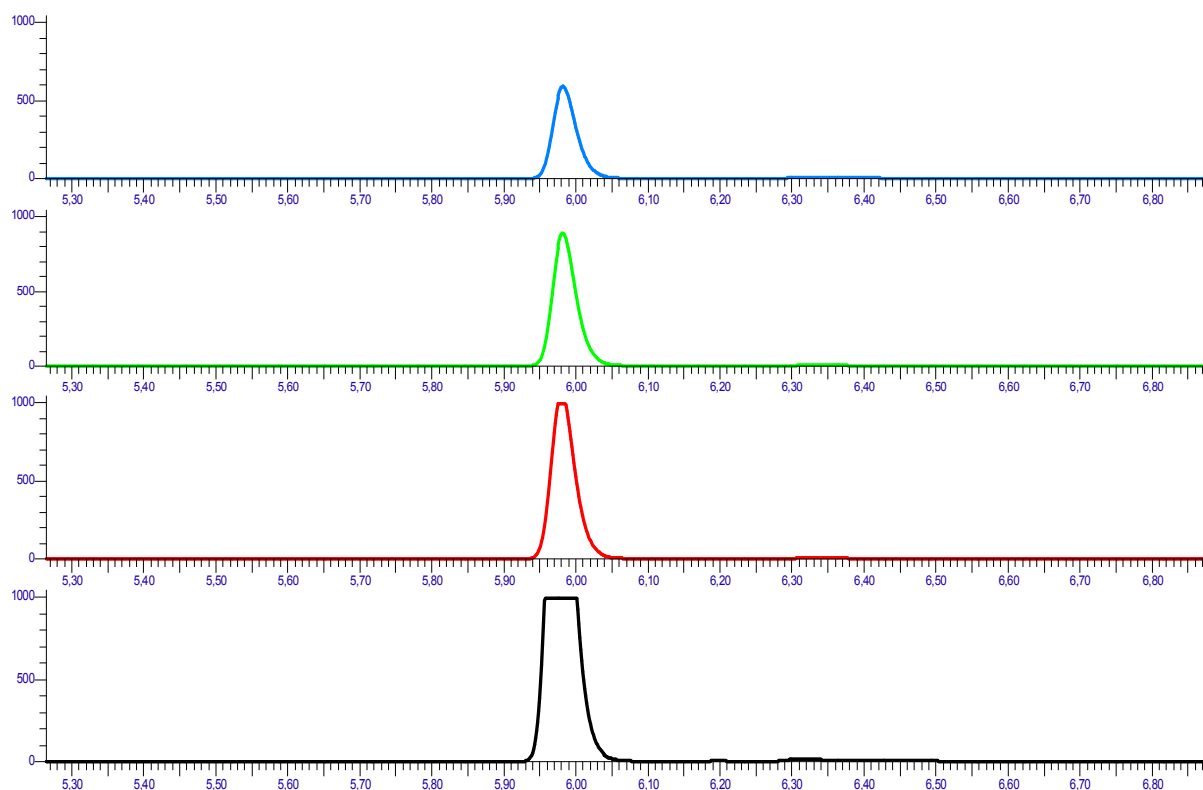


Rysunek 1. Chromatogram powietrza
Chromatogram of air

Analizując chromatogram powietrza (rysunek 1), można zauważyć dwa piki. Zostały przeprowadzone dodatkowe badania w celu zidentyfikowania i przypisania pików odpowiednim substancjom. Wykonano analizę azotu oraz zastosowano go do rozcieńczania próbek, aby zidentyfikować konkretne piki. Rysunek 2. przedstawia chromatogramy czystego powietrza i azotu. Detektor ECD daje duży sygnał przy czasie retencji 5,98; co odpowiada za tlen. Pik ten jest również obecny w śladowych ilościach przy analizie próbek azotu.



Rysunek 2. Chromatogramy powietrza i azotu
Chromatogram of air and nitrogen

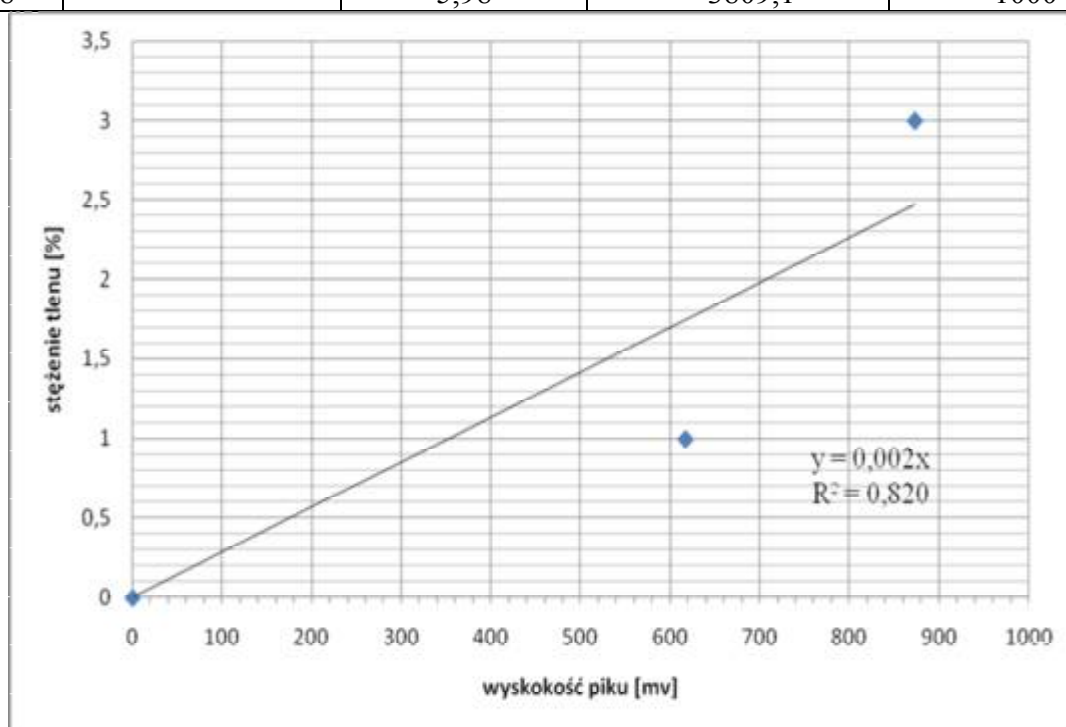


Rysunek 3. Chromatogramy próbek o różnym stężeniu tlenu (1%, 3%, 5%, 21%) w azocie
The samples chromatograms of the different oxygen concentrations (1%, 3%, 5%, 21%) in nitrogen

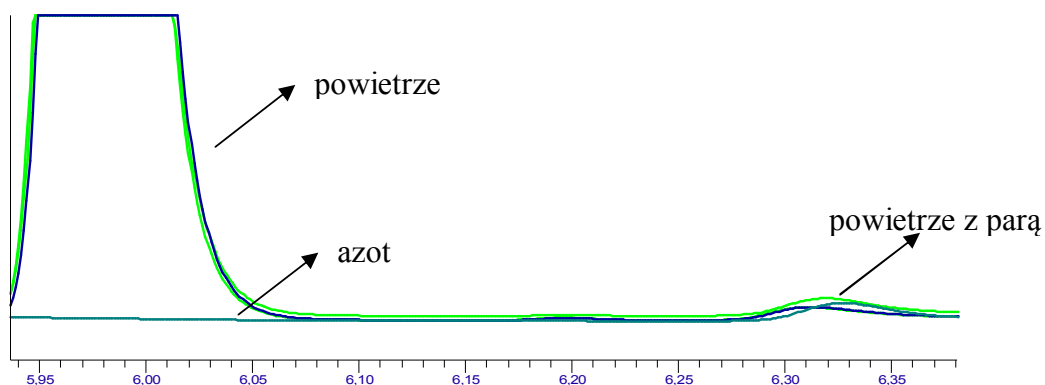
W celu potwierdzenia słuszności postawionej tezy zostały wykonane badania próbek gazowych zawierających różne stężenia tlenu w azocie. Na rysunku 3. przedstawione zostały chromatogramy tych analiz. Na ich podstawie wykonano wykres zależności stężenia i wysokości pików (tabela 1 i rysunek 4). Wykorzystując uzyskane zależności, można stwierdzić, że w czystym azocie są małe ilości tlenu o stężeniu około 0,04%. Analizując chromatogram czystego azotu i powietrza (rysunek 2), można zauważyć również inny pik przy czasie retencji 6,325. Wykonano dodatkowo badania powietrza o zwiększonej wilgotności (rysunek 5). Po przeanalizowaniu otrzymanego chromatogramu można przypuszczać, że pik odpowiada parze wodnej. Badaniom poddano także powietrze pobrane z różnych miejsc, w celu scharakteryzowania matrycy oraz obserwacji zmienności składu jakościowego i ilościowego. Na podstawie analizy matrycy, jaką jest powietrze, można stwierdzić jej złożoność oraz zmienność, w zależności od miejsca i czasu pobrania. Analiza próbek powietrza w celu identyfikacji chlorofluorowęglowodorów wymaga wykonywania wielokrotnych pomiarów samego powietrza. Dowiedziono, że składniki otaczającego powietrza wzbudzają odpowiedzi detektora ECD (rysunek 1) w czasie 5,98 min, co odpowiada tlenowi, oraz w czasie 6,325, co odpowiada parze wodnej.

Tabela 1. Wyniki czasów retencji, powierzchni i wysokości pików dla różnych stężeń tlenu
The results of retention time, peaks area and peaks height for the different oxygen concentrations

Nr próbki	Stężenie tlenu w azocie [%]	Czas retencji T [min]	Powierzchnia piku A [mV x s]	Wysokość piku H [mV]
1	1	5,98	1514,9	647,6
2		5,98	1372,2	586,0
3	3	5,98	2078,7	886,6
4		5,98	2014,5	858,9
5	5	5,98	> 2391,7	> 1000
6		5,98	> 2475,2	> 1000
7	21	5,98	> 3818,5	> 1000
8		5,98	> 3809,1	> 1000



Rysunek 4. Zależności stężenia tlenu od wysokości pików
Dependence of the oxygen concentration from the peak height



Rysunek 5. Chromatogramy powietrza (czarny), powietrza z parą wodną (jasnozielony) i azotu (ciemnozielony)
Chromatograms: air (black line), air with water vapor (light green line) and nitrogen (dark green line)

Dozowanie próbek

System dozowania półautomatyczny typu Split/Splitless z podziałem PSS jest bardzo wygodnym rozwiązaniem w przypadku wysokich stężeń analizowanych substancji i pozwala na obniżenie ilości podanej próbki nawet do 1/500 części strumienia. Dozowanie próbek następować może w dwojaki sposób. Pierwszą, dokładniejszą metodą jest dozowanie poprzez wypełnienie 0,5 ml pętli dozującej oraz nastrzyk poprzez sześciodrożny zawór dozujący. Drugim sposobem jest podanie próbki gazowej za pomocą strzykawki bezpośrednio na membranę silikonową oddzielającą dozownik od otoczenia. Oczywiście jest, że w tym ostatnim przypadku dużą rolę odgrywa precyzja w odmierzaniu dokładnych ilości za pomocą strzykawki gazoszczelnej, przy czym są to ilości rzędu kilku μl . Wykonane badania wskazały, że dozowanie poprzez membranę silikonową za pomocą strzykawki wywołuje spadek ciśnienia na wlocie kolumny z 180 kPa do 90 kPa już po kilkukrotnym wprowadzeniu igły o średnicy zewnętrznej 0,6 mm. Świadczy to o niskiej wytrzymałości membrany na nakłucia igły. Ponadto na chromatogramie obok piku dozowanej substancji obserwuje się dodatkowy niezidentyfikowany sygnał pochodzący prawdopodobnie z rozkładu membrany. W przypadku wykorzystania urządzenia do przygotowania próbek do analizy chromatograficznej metodą SPME konieczne było zastosowanie pierwszego sposobu dozowania, a w celu uniknięcia problemów ze spadkiem ciśnienia na wlocie do kolumny należało często wymieniać membranę silikonową do dozowania.

Natomiast w badaniach, bez urządzenia do przygotowania próbek do analizy chromatograficznej metodą SPME, dozowanie poprzez pętlę dozującą gwarantuje wprowadzanie powtarzalnych ilości próbek gazowych bez konieczności każdorazowego ich odmierzenia. Istotne jest, aby ilość wprowadzonej próby okrążyła 500 μl -wą pętlę przynajmniej kilkakrotnie. W tym celu bierze się pod uwagę ilość wprowadzanej próby w czasie, czyli natężenie przepływu – u . Według poniższych obliczeń podanie 80 ml próby w czasie 30 s pozwala na wypełnienie jednej objętości pętli dozującej w czasie 0,2 s (stała czasowa, δ).

$$u = 80 \text{ ml}/30 \text{ s} = 2,667 \text{ ml/s} = 2\,667 \mu\text{l/s}$$

$$\delta = V_p/u = 500 \mu\text{l}/2667 \mu\text{l/s} = 0,2 \text{ s}$$

Szacując, po uwzględnieniu dodatkowej drogi do pętli dozującej, otrzymujemy zapas czasowy i można stwierdzić, iż taka ilość próby podana w czasie 30 s jest wystarczająca. Zatem po wykonaniu odpowiedniego rozcieńczenia danej próby, pobraniu 80 ml za pomocą strzykawki (poj. 100 ml), zawartość strzykawki podaje się do wejścia na pętlę dozującą w tempie ok. 2,5 ml/s, czyli 80 ml w 30 s.

Opracowanie warunków i sposobu pobierania próbek powietrza z wykorzystaniem metody SPME w warunkach modelowych

Mikroekstrakcja do fazy stałej (ang. *Solid Phase Microextraction*, SPME) to metoda izolacji i wzbogacania analitów z próbek stałych, ciekłych i gazowych [Arthur, Pawliszyn 1990]. Jest ona alternatywą dla konwencjonalnych metod przygotowania próbek środowiskowych [Sukola i in 2001; Augusto i in. 2001; Gorecki, Pawliszyn 1996], żywności [Kataoka i in. 2000; Michiels, Istasse 2003; Ye i in. 2009; Cai, i in. 2006], klinicznych lub farmaceutyków [Yu i in. 1999]. Metoda ta stosowana jest również w celu oznaczenia lotnych i średniolotnych związków organicznych w bogatych, różnorodnych matrycach. Wykorzystanie techniki SPME w analityce chemicznej umożliwia prawie całkowite wyeliminowanie rozpuszczalnika z procesu ekstrakcji.

W technice SPME używane są włókna krzemionkowe pokryte cienkim, polimerowym filmem fazy stacjonarnej lub fazy polimerowej z naniesionym sorbentem stałym. Preparatyka włókien SPME jest dość skomplikowana i kosztowna [Ross, Pawliszyn 2005; Farajzadeh, Matin 2008]. Ekstrakcja techniką SPME odbywa się z wykorzystaniem cienkiego włókna kwarcowego z immobilizowanym na jego powierzchni materiałem sorpcyjnym.

Przymocowane do tłoka mikrostrzykawki włókno ekspozowane jest na działanie badanej próbki ciekłej bądź fazy nadpowierzchniowej. Podział analitu pomiędzy matrycę a fazę stacjonarną następuje do czasu ustalenia się stanu równowagi termodynamicznej między fazami. Anality desorbowane są termicznie w komorze dozownika chromatografu gazowego. Razem z gazem nośnym przenoszone są na kolumnę chromatograficzną, gdzie poddawane są separacji oraz identyfikacji za pomocą odpowiedniego detektora [Witkiewicz, Hepter 2009].

Zalety techniki SPME:

- możliwość jednoczesnego pobierania, zateżenia i oznaczania analitów, co w znacznym stopniu skraca czas trwania analizy, pozwala wyeliminować straty próbki oraz błędy popełnione podczas toku analitycznego;
- wysoka czułości, co daje możliwość oznaczenia substancji na poziomie ppt;
- łatwość i szybkość wykonania analizy, niewymagającej zastosowania skomplikowanych przyrządów, aparatów, narzędzi oraz precyzyjnych operacji;
- minimalizacja kosztów, poprzez zmniejszenie zużycia rozpuszczalników organicznych o dużej czystości. Włókna SPME mogą być użyte wielokrotnie, w zależności od warunków adsorpcji i desorpcji;
- niewielkie rozmiary włókna SPME – mikrostrzykawka jest wielkości pióra, dzięki temu jest mobilna i stosowana do pobierania próbek środowiskowych;
- zastosowanie techniki adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej (ang. *Head Space*, HS), która umożliwia adsorpcję analitów nawet z bardzo bogatej matrycy;
- możliwość łączenia z innymi technikami analitycznymi – SPME najczęściej stosowane jest w połączeniu z chromatografem gazowym. Desorpcja analitów ze złoża odbywa się w komorze dozownika chromatografu gazowego. Spektrometr masowy lub Spektrometr Emisji Atomowej mogą także pracować w sprzężeniu z SPME, wówczas desorpcja analitów z sorbentu wywołana jest przechodzącym bezpośrednio przez włókno prądem elektrycznym lub energią laserową. Technika SPME w połączeniu z wysokosprawną chromatografią cieczową (ang. *High-Performance Liquid Chromatography*, HPLC) wykorzystana jest w analizie związków niestabilnych termicznie;
- szeroka gama włókien z sorbentami umożliwiającymi zateżenie różnych związków chemicznych z różnorodnych matryc [Banel, Zygmunt 2008; Pawliszyn 1997].

W porównaniu z innymi metodami przygotowania próbek, SPME posiada niewiele wad:

- w wyniku prowadzenia procesu desorpcji w wysokiej temperaturze faza stacjonarna oraz niestabilne termicznie składniki próbki mogą ulegać częściowej lub całkowitej degradacji, co prowadzi do pogorszenia się dokładności i precyzji analizy;
- adsorpcja związków trudno lotnych, pozostających na włóknie pomimo termicznej desorpcji może utrudniać wykonanie kolejnych analiz;
- związki humusowe i cząsteczki koloidalne, które uległy współadsorpcji modyfikują fazę stacjonarną, zmieniając jej właściwości [Banel, Zygmunt 2008; Pawliszyn 1997].

Wyróżnia się trzy typy ekstrakcji techniką SPME w zależności od umieszczenia włókna względem próbki. Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej może odbywać się w sposób bezpośredni (ang. *Direct Immersion*, DI); poprzez adsorpcję z fazy nadpowierzchniowej (ang. *Head Space*, HS) lub adsorpcję z membraną ochronną [Mitra 2003; Buchholz, Pawliszyn 1994; Ross, Pawliszyn 2005; Banel, Zygmunt 2008; Pawliszyn 1997]. W technice DI – SPME włókno zostaje zanurzone w próbce, anality przenoszone są bezpośrednio z matrycy do fazy stacjonarnej immobilizowanej na włóknie [Mitra 2003; Buchholz, Pawliszyn 1994; Barker 2000; Banel, Zygmunt 2008; Pawliszyn 1997]. Podczas ekstrakcji z fazy nadpowierzchniowej anality przenoszone są z matrycy próbki do fazy gazowej, będącej w bezpośrednim kontakcie z próbką. Włókno ekspozowane jest na działanie fazy nadpowierzchniowej, co chroni pokrycie włókna przed uszkodzeniem wywołanym przez nielotne zanieczyszczenia obecne w matrycy próbki. Ten sposób prowadzenia ekstrakcji umożliwia dokonanie zmian w próbce bez ryzyka zniszczenia włókna. Przemieszczanie się analitów z próbki do pokrycia włókna odbywa się zdecydowanie szybciej niż w przypadku transportu analitów bezpośrednio z próbki do fazy stacjonarnej. Ze względu na to, że współczynniki dyfuzji w fazie gazowej są większe niż w fazie ciekłej, równowaga termodynamiczna w takim układzie ustala się w krótszym czasie [Witkiewicz, Hepter 2009]. Mikroekstrakcja z membraną ochronną znalazła zastosowanie przy zateżnieniu analitów średnio lotnych, wobec których nie można wykorzystać techniki adsorpcji z fazy nadpowierzchniowej [Mitra 2003; Buchholz, Pawliszyn 1994; Ross, Pawliszyn 2005; Banel, Zygmunt 2008; Pawliszyn 1997].

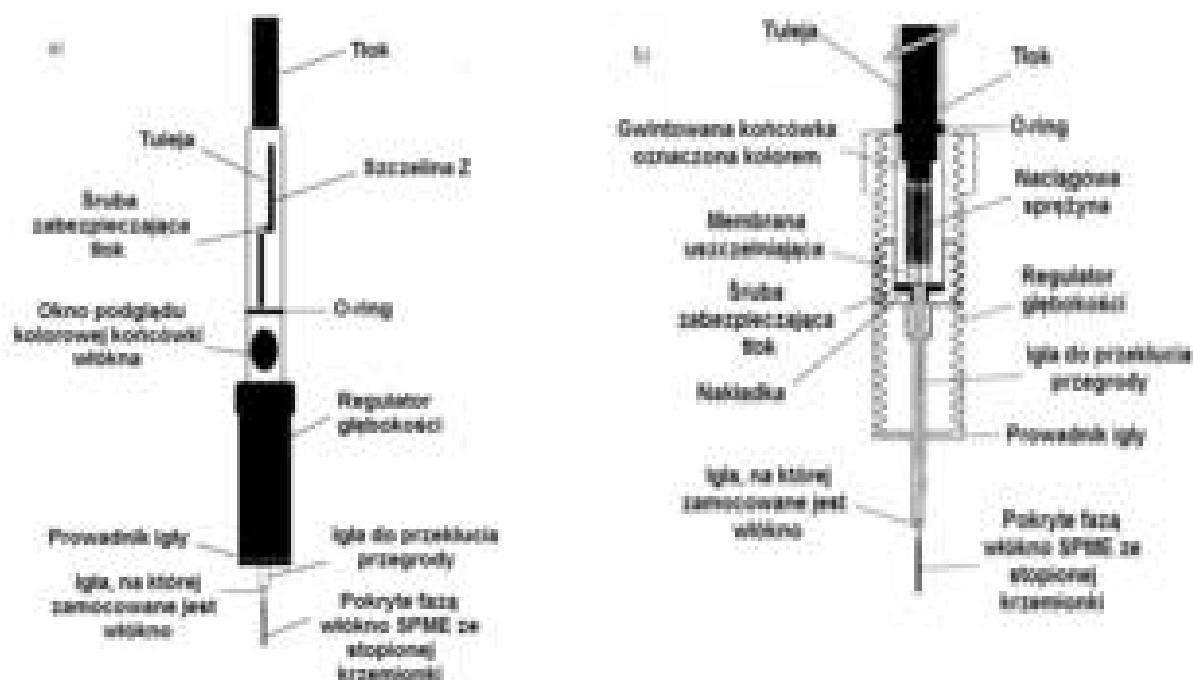
Pierwsze urządzenie do przeprowadzenia ekstrakcji techniką SPME zostało wykonane w 1993 roku przez firmę Supelco. Włókno kwarcowe pokryte fazą stacjonarną umieszczone jest w cienkiej stalowej rurce, przymocowanej do specjalnego uchwytu, budową przypominającego mikrostrzykawkę. Naciśnięcie tłoka powoduje wysunięcie włókna ze stalowej igły [Witkiewicz, Hepter 2009]. Na mechanizm procesu SPME składają się dwa etapy: adsorpcja analitów na powierzchni sorbentu i desorpcja analitów pod wpływem

wysokiej temperatury w dozowniku chromatografu gazowego [Buchholz, Pawliszyn 1994; Pawliszyn 1997]. Poprzez naciśnięcie tłoka z igły mikrostrzykawki, umieszczonej w fiolce, wysunięte zostaje włókno, które ekspozowane jest na działanie składników próbki. Związki obecne w próbce ulegają podziałowi pomiędzy pokrycie włókna a matrycę. Ilość zaadsorbowanego analitu zależna jest od wartości stałych podziału analitu pomiędzy matrycę próbki a fazę nadpowierzchniową oraz pomiędzy sorbentem pokrywającym włókno a fazę nadpowierzchniową [Witkiewicz, Hepter 2009; Buchholz, Pawliszyn 1994; Pawliszyn 1997]. Po adsorpcji włókno wycofane zostaje do stalowej igły mikrostrzykawki [Witkiewicz, Hepter 2009]. Drugim etapem procesu mikroekstrakcji jest termiczna desorpcja analitów z pokrycia włókna. Igła z włóknem zostaje umieszczona w dozowniku chromatografu gazowego. Włókno z zaadsorbowanym analitem ekspozowane jest na działanie wysokiej temperatury, w wyniku której wartość współczynnika podziału związków osadzonych na sorbencie spada. Anality uwalniane są do fazy gazowej, razem z gazem nośnym transportowane na kolumnę chromatograficzną, ulegają rozdziałowi i identyfikacji na podstawie czasu retencji [Witkiewicz, Hepter 2009].

Na podstawie danych literaturowych oraz analizy dostępnych danych producentów wytypowano metodę SPME do badań syntetycznych czynników chłodniczych z odpowiednią fazą stacjonarną – polidimetylosiloksan (PDMS). Uchwyt do włókna Supelco SPME był stosowany ręcznie z chromatografem Claus 500, który ma odpowiedni prosty liner. Uchwyt jest przeznaczony do stosowania z wymiennym, wielokrotnego użycia włóknem SPME Supelco. Uchwyt składa się z tulei ze stali nierdzewnej, czarnego polimerowego tłoka, regulatora głębokości z prowadnicą igły oraz z nakrętki zabezpieczającej ze stali nierdzewnej (rysunek 6a). Każde włókno do wykonywania ręcznego nastrzyku posiada zewnętrzną igłę do przekłucia septy, wyposażoną w kołnierзовą mosiężną nakrętkę, szarą membranę uszczelniającą oraz wewnętrzną igłę, na której zamocowane jest włókno (rysunek 6b). Igła, na której zamocowane jest włókno, ma na jednym końcu przymocowane włókno ze stopionej krzemionki, a na drugim gwintowaną końcówkę oznaczoną różnymi kolorami. Sprężyna naciągająca jest umieszczona między gwintowaną końcówką a membraną uszczelniającą.

Każdorazowo, przed analizą próbek, wykonywano kilka desorpcji z zastosowaniem próbek ślepych, żeby sprawdzić, czy włókno i igły nie są zanieczyszczone. Pobieranie próbek było realizowane poprzez popchnięcie tłoka w dół, w celu odsłonięcia włókna, czas ekspozowania włókna był badany. Włókno pozostawało w kontakcie z próbą przez wymagany czas. Zbadano wpływ różnych czasów eksploatacji włókna na badaną próbkę. Następnie konieczne było ustalanie odpowiedniej głębokości nastrzyku dla stosowanej

komory nastrzykowej. Przed wykonaniem nastrzyków na wybranej głębokości wykonano dokładne pomiary, aby upewnić się, że włókno całkowicie przejdzie przez septę i nie dotknie dolnej części linera po popchnięciu tłoka w dół. Włókno zostanie uszkodzone, jeżeli nie przejdzie w pełni przez septę lub jeżeli dotknie dolnej części linera. W czasie desorpcji analitów włókno było umieszczone w najbardziej gorącej części komory nastrzykowej, która została ustalona po zapoznaniu się z materiałami dostarczonymi przez producenta i doświadczalnie za pomocą odpowiedniej procedury. Przesunięto pierścień uszczelniający (O-ring) w dół do wierzchołka regulatora głębokości, co sprawiło, że koniec miernika będzie stabilny, dzięki czemu włókno będzie za każdym razem w tym samym miejscu komory nastrzykowej. W celu zapewnienia powtarzalności, desorpcję włókna przeprowadzano każdorazowo na tej samej głębokości w komorze nastrzykowej i przez taki sam czas dla wszystkich próbek.

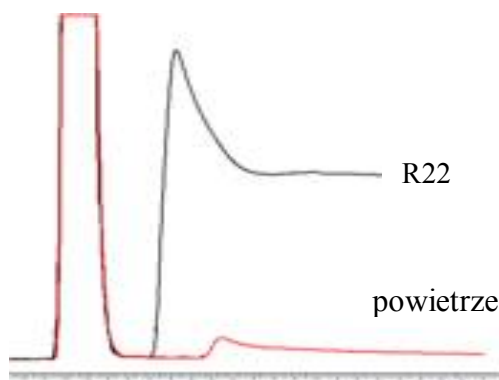


Rysunek 6. Uchwyt do włókna SPME (a), włókno w zestawie manualnym (przekrój) (b)
Handle for SPME fiber (a) the fiber in set manual (cross-section) (b)

Procedura badania z zastosowaniem SMPE:

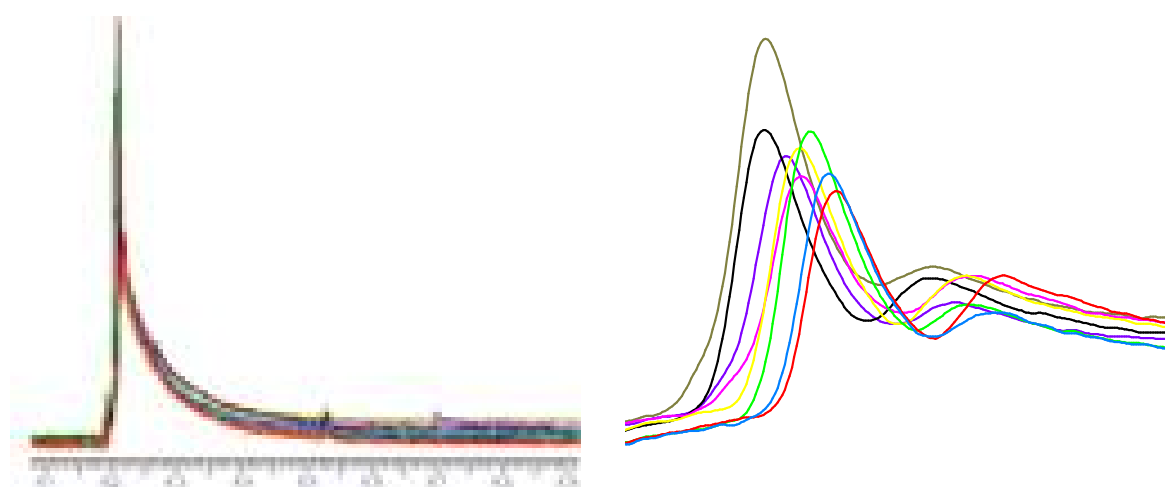
- Przy schowanym włóknie dopasowano regulator głębokości do wysokości, na której po popchnięciu tłoka w dół włókno będzie wystawione na działanie części komory nastrzykowej o najwyższej temperaturze.
- Przekłuto septę wlotową GC igłą do przekłucia septy i popchnięto w dół uchwyt do momentu, gdy koniec prowadnicy igły dotknie nakrętki septy iniektora.
- Przytrzymano tuleję jedną ręką, a drugą popchnięto tłok w dół do samego końca. Przekręcono tłok w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara, aż śruba zabezpieczająca znajdzie się na lewym końcu poziomej szczeliny. Zwolniono tłok (powinien pozostać wciśnięty).
- Włókno było odsłonięte przez wymagany czas desorpcji.
- Wciągnięto włókno do igły do przekłucia septy, obracając tłok w lewo do momentu, gdy tłok wskoczył i naciąg sprężyny włókna całkowicie zniknął.
- Wyjęto igłę do przekłucia septy z komory nastrzykowej.

Na rysunku 7. zamieszczono chromatogram czynnika R22 dozowanego metodą SPME po 15-minutowej ekspozycji na tą substancję. Po przeanalizowaniu otrzymanego wyniku można przypuszczać, że jest to zbyt duże stężenie i nie nastąpiła całkowita desorpcja, czego potwierdzeniem były analizy próbek ślepych, które dawały sygnały detekcyjne przy tym samym czasie retencji.



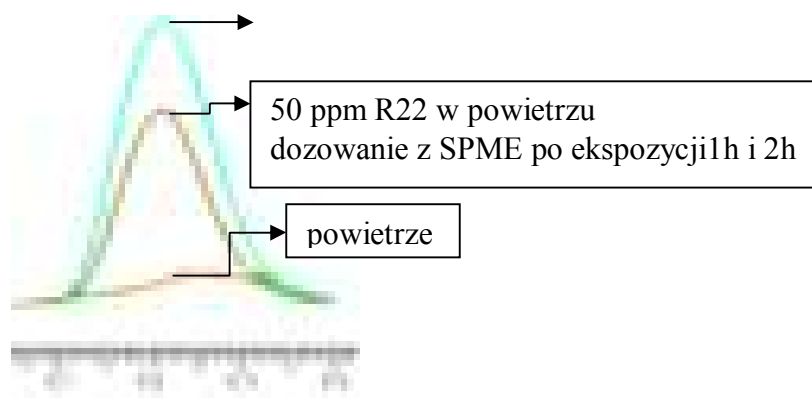
Rysunek 7. Chromatogramy R22 (czarna) oraz powietrze (czerwona)
R22 (black line) and air (red line) chromatogram

Zbadano różne czasy ekspozycji włókna SPME (15 s, 30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 15 min) na próbkę 50 ppm R22. Otrzymane chromatogramy nałożono na rysunku 8. Po przeanalizowaniu otrzymanych rezultatów można stwierdzić brak wpływu dłuższego czasu ekspozycji na wielkość adsorpcyjną tego włókna. Przeprowadzono badania próbki 50 ppm R22 w powietrzu, pobranej poprzez włókno SPME poprzez ekspozycję w okresie 1 i 2 h. Chromatogram zamieszczono na rysunku 9. wraz z rezultatem dla tej samej próbki podanej bezpośrednio (z pominięciem SPME). Po przeanalizowaniu uzyskanych wyników można stwierdzić, że jest 67% odzysk tej próbki dozowanej metodą SPME.



Rysunek 8. Chromatogramy 50 ppm R22 w powietrzu – różne czasy ekspozycji włókna SPME (15 s – czerwony, 30 s – niebieski, 1 min – zielony, 2 min – żółty, 3 min – różowy, 4 min – czarny, 5 min – fioletowy, 15 min – szary) (a), z przesunięciem pików(b)

The chromatograms of 50 ppm R22 in air – different exposure times of fibers SPME (15 s – red line, 30 s – blue line, 1 min – green line, 2 min – yellow line, 3 min – pink line, 4 min – black line, 5 min – purple line, 15 min – grey line) (a) with the peak shift (b)



Rysunek 9. Chromatogramy dla 50 ppm R22 w powietrzu, z zastosowaniem i bez zastosowania SPME oraz powietrza
Chromatograms of 50 ppm R22 in air, with and without SPME, and air

Parametry opracowanej nowej metody chromatograficznej do identyfikacji syntetycznych czynników chłodniczych na najniższych poziomach stężeń

Na podstawie przeprowadzonych badań wpływu temperatury pieca (25–50°C) i natężenia przepływu gazu nośnego – helu (1–3 ml/min) na rozdział czynników chłodniczych wykazano, że jakość rozdziału tych substancji poprawia się wraz ze wzrostem natężenia przepływu gazu nośnego oraz wraz ze spadkiem temperatury pieca kolumny. Uwzględniając inne aspekty, wybrano optymalne wartości tych parametrów: odpowiednio 32°C i 2,5 ml/min. Zastosowanie kolumny kapilarnej z wypełnieniem trifluoropropylometylo-siloksanowym i długości 105 m pozwala na identyfikację jakościową i ilościową badanych substancji. Opracowane zostały wstępne wytyczne do tej metody pomiaru chromatograficznego chlorofluorowęglodorów, której parametry zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wstępne parametry metody chromatograficznej służącej do analizy chlorofluorowęglowodorów na najniższych poziomach stężeń
The initial parameters of the chromatographic method used to analyze chlorofluorocarbons at the lowest concentration levels

Parametr	Wartość
Natężenie przepływu gazu nośnego – helu	2,5 ml/min
Prędkość liniowa helu	30,6 cm/s
Ciśnienie wlotowe helu	181 kPa
Temperatura dozownika	150°C
Temperatura zaworu	150°C
Detektor ECD	temperatura: 340°C, atenuacja: -6, stała czasowa: 200
Przepływ azotu przez ECD	40 ml/min
Temperatura pieca kolumny	32°C
Czas analizy	20 min
Parametry kolumny	Restek Rtx-200 - TrFPrMe-siloxane 105 m x 320 µm ID x 0,5 µm

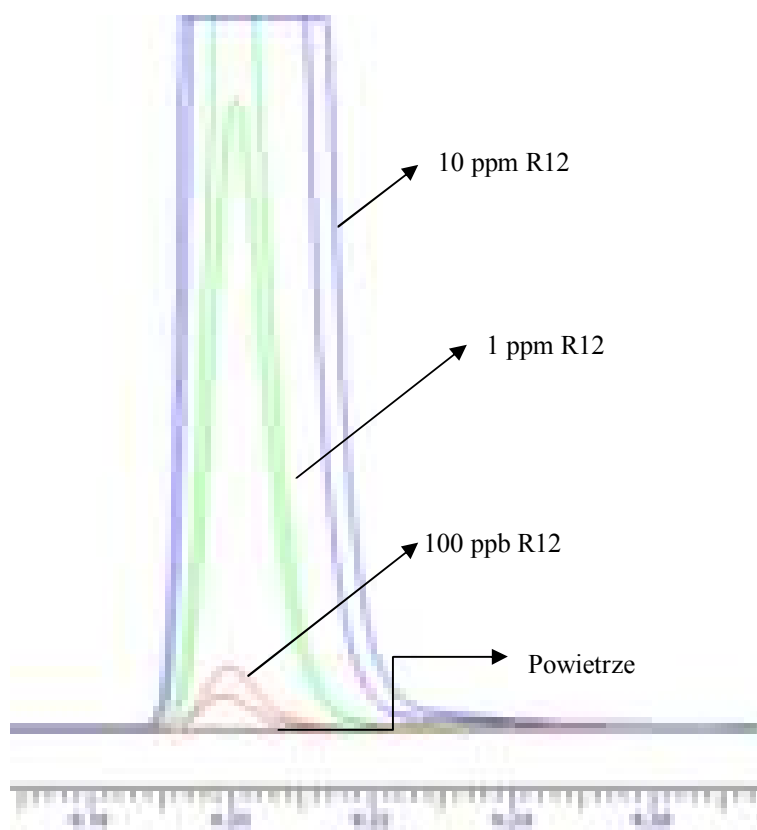
Wartości liniowej prędkości gazu nośnego oraz ciśnienia gazu na wlocie kolumny wynikają z wprowadzonej wartości natężenia przepływu strumienia gazu nośnego. Konieczne jest zapewnienie wysokiej temperatury dozownika PSS, która odpowiada za jakość dozowanych próbek. Jest to istotne ze względu na konieczność przeprowadzenia wszystkich składników analizowanej próby w postaci gazową, gdyż mogą w niej występować niepożądane zanieczyszczenia wysokowrzące, które mogłyby doprowadzić do blokowania światła kolumny. Zbyt wysoka temperatura może natomiast spowodować uszkodzenie dozownika lub kolumny. Producent zalecił górną granicę temperatury dozownika 175°C. Regulacja wartości stosunku podziału strumienia gazu dostarczanego na kolumnę zależna jest od potrzeb danej analizy. Z uwagi na wysokie stężenie oznaczanych związków w próbach gazowych, zastosowano największy możliwy stosunek podziału w czasie dozowania próbki (1/500), który w wyniku wysokiego natężenia przepływu gazu ulega redukcji do 1/200. Po tym czasie aparat przestawia stosunek podziału na mniejszy, odpowiedni dla danej analizy chromatograficznej, bez konieczności utraty gazu nośnego. Optymalny sugerowany stosunek podziału strumienia wynosi 1/10. Zgodnie z danymi do oznaczania chlorowanych i fluorowanych czynników chłodniczych wybrany został detektor wychwyty elektronów (ECD). Detektor ten wymaga wysokiej temperatury. Przepływ gazu wymagany do pracy

detektora ECD został wybrany według źródeł literaturowych, które wskazują, iż detektor działa z wysoką czułością, gdy przepływ wynosi około 40 ml/min. Inne parametry detektora, takie jak stała czasowa detektora lub atenuacja, pozwalają dostosować czułość detektora do potrzeb analizy.

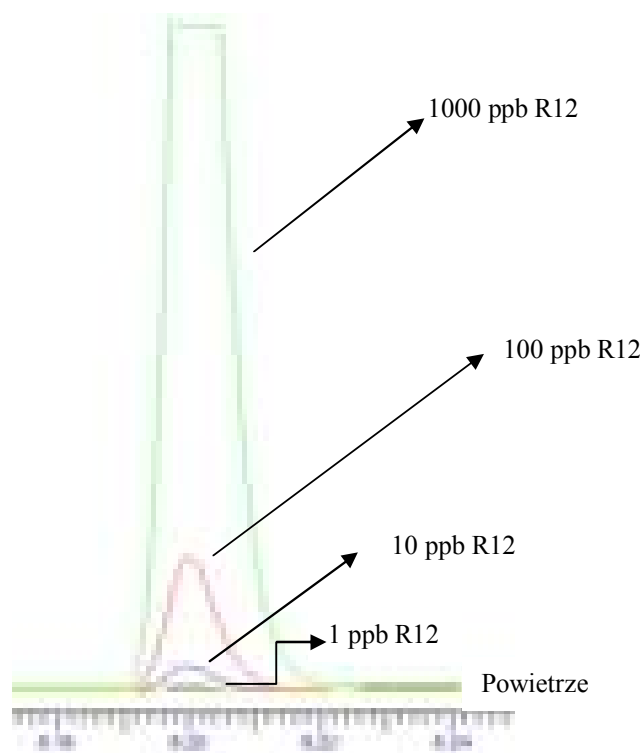
Badanie czynników chłodniczych

Zbadano wpływ stężenia określonych substancji na wielkość pików i na ich podstawie przygotowano krzywe kalibracyjne. Przeprowadzono badania stężeń następujących czynników chłodniczych R134a, R12, R22 w warunkach modelowych. Na rysunku 10. zamieszczono chromatogramy próbek R12 o różnym stężeniu (0 ppm, 10 ppm, 1 ppm, 100 ppb) otrzymane metodą I. Wyznaczony czas retencji dla tej substancji to 6,20 min. Po przeanalizowaniu otrzymanych danych oraz zamieszczonych wyników można stwierdzić małą powtarzalność wielkości pików (wysokości), która może wynikać z warunków przygotowania próbek modelowych do badań.

W celu poprawy powtarzalności zastosowano II metodę przygotowania próbek. Na rysunku 11. przedstawiono chromatogramy dla powietrza oraz R12 o stężeniach: 1 ppb, 10 ppb, 100 ppb, 1000 ppb (przygotowanie próbek metodą II), które obrazują wpływ stężenia R12 na wielkość pików. Na podstawie uzyskanych rezultatów (tabela 3) wyznaczono krzywą kalibracji dla badanego zakresu stężeń (rysunek 12).



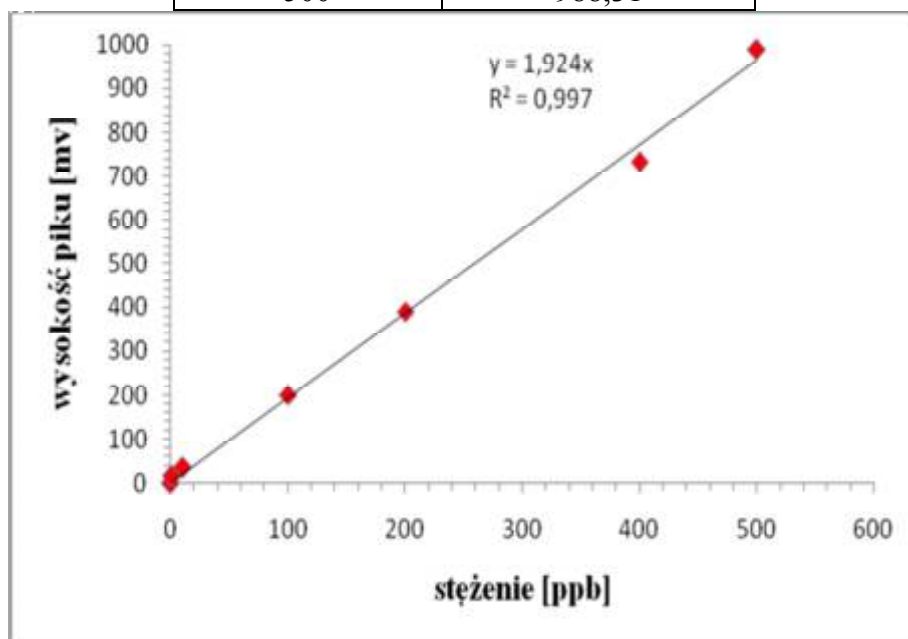
Rysunek 10. Chromatogramy dla R12 o stężeniach: 0 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 100 ppb (metoda I przygotowania próbek)
Chromatograms of 0 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 100 ppb R12 (I method of sample preparation)



Rysunek 11. Chromatogramy dla R12 o stężeniach: 0 ppm, 1 ppb, 10 ppb, 100 ppb, 1000 ppb (metoda II przygotowania próbek)
Chromatograms of 0 ppm, 1 ppb, 10 ppb, 100 ppb R12 (II method of sample preparation)

Tabela 3. Zależność wysokości pików od stężenia R12 (metoda II)
Dependence of the peak height from R12 concentration (method II)

Stężenie R12 [ppb]	Wysokość pików [mV]
0	0
1	17,01
10	35,58
100	201,48
200	390,11
400	732,02
500	988,31



Rysunek 12. Krzywa kalibracyjna dla R12
R12 calibration curve

Wykorzystując równanie krzywej kalibracji (rysunek 12), można wyznaczyć stężenie analizowanej substancji w różnych próbkach powietrza. Wykonano analizę powietrza z trzech różnych miejsc: z pomieszczenia, w którym były przechowywane gazy, oraz z dwóch różnych miejsc na zewnątrz budynku. Poniżej przedstawiono wyliczenia stężenia R12 w tych próbkach.

$$y = 1,924x$$

gdzie: x – stężenie R12 [ppb], y – wysokość pików [mV]

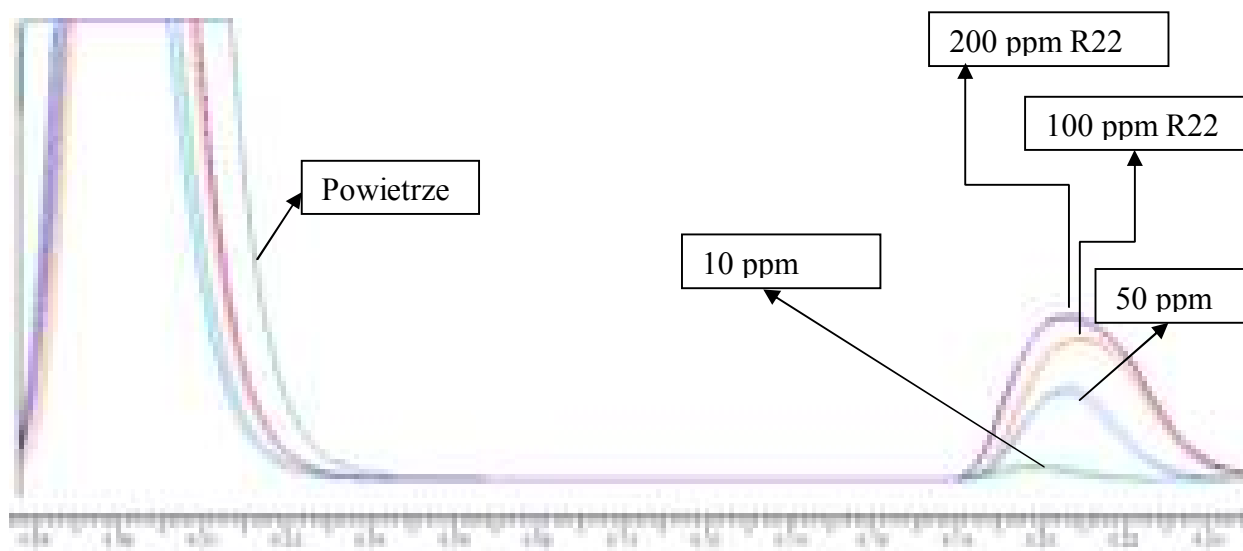
$$C \text{ [ppb]} = (H \text{ [mV]})/1,924$$

$$H_{\text{pomieszczenie}} = 13 \text{ mV} - \text{co odpowiada } C = 13/1,9 = 6,76 \text{ ppb}$$

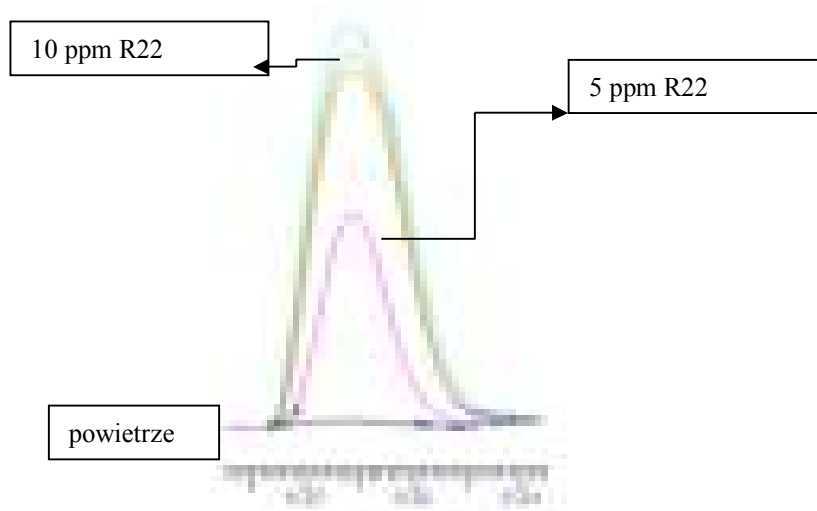
$$H_{\text{zew. budynku 1}} = 0,4 \text{ mV} - \text{co odpowiada } C = 0,4/1,9 = 0,21 \text{ ppb}$$

$$H_{\text{zew. budynku 2}} = 0,7 \text{ mV} - \text{co odpowiada } C = 0,7/1,9 = 0,36 \text{ ppb}$$

W przypadku czynnika chłodniczego R22, analizie poddano stężenia: 5, 10, 50, 100, 200 ppm (rysunki 13 i 14). Wyznaczony czas retencji dla tej substancji to 6,21 min. Porównując otrzymane chromatogramy, można stwierdzić, że zależności między wielkością piku a stężeniem tej substancji w badanym zakresie można opisać za pomocą równania $y = 0,405x$ ($R^2 = 0,98$).

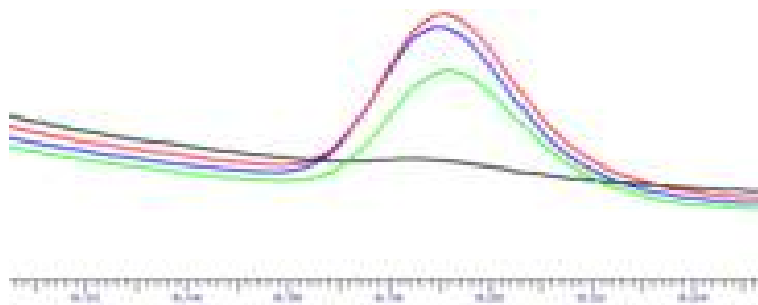


Rysunek 13. Chromatogramy dla R22 o stężeniach: 0 ppm 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm
Chromatograms: 0 ppm 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm R22



Rysunek 14. Chromatogramy dla R22 o stężeniach: 0 ppm, 5 ppm, 10 ppm R22 (3 pomiary)
Chromatograms: 0 ppm, 5 ppm, 10 ppm R22 (3 measurements)

W przypadku czynnika chłodniczego R134a analizie poddano stężenia: 50, 100, 200 ppm. Wyznaczony czas retencji dla tej substancji to 6,19 min. Porównując otrzymane chromatogramy (rysunek 15), można stwierdzić, że zależność między wielkością piku a stężeniem tej substancji w badanym zakresie jest nieznaczna.



Rysunek 15. Chromatogramy dla R134a o stężeniach: 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm (zielony, niebieski, czerwony)
Chromatograms: 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm R134a (green, blue, red lines)

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analizowany problem badawczy jest jednym z bardzo ważnych działań realizowanych w zakresie ochrony środowiska. Efektem tej pracy jest poszerzenie wiedzy dotyczącej analizy syntetycznych czynników chłodniczych metodą chromatografii gazowej. Opracowana metoda jest precyzyjnym narzędziem do oszacowania jednej ze znaczących wielkości, wpływających na ślad węglowy danego produktu i procesu. Zgłębienie tego zagadnienia jest bardzo istotne, zarówno dla rozwoju danej dziedziny i dyscypliny naukowej, jak i rozwoju cywilizacyjnego. Uzyskane wyniki mają charakter poznawczy i wpłyną znacząco na rozwój innych obszarów badawczych związanych z ochroną środowiska, szacowaniem śladu węglowego czy przeciwdziałaniem zmianom klimatycznym. Zagadnienie emisji syntetycznych czynników chłodniczych do atmosfery jest bardzo istotne i wpisuje się w obszar badań podstawowych. Opracowane metody mogą zostać wykorzystane do kompleksowych analiz jakości powietrza oraz poszerzyć wiedzę dotyczącą tendencji zmian stężenia tych substancji w atmosferze. Uzyskane wyniki mogą być przydatne w działaniach zmierzających do ograniczenia emisji freonów do atmosfery, a także zminimalizowania kosztów eksploatacji instalacji chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz ograniczenia zużycia energii, a w konsekwencji spowodować zminimalizowanie śladu węglowego produktu. Wiedza ta przyczyni się do rozwoju nowych

i optymalizacji istniejących rozwiązań technologicznych i technicznych, uwzględniających aspekt ochrony atmosfery oraz poprawiających jakość i komfort życia w otaczającej nas czystej atmosferze.

Identyfikacja i ocena jakościowa syntetycznych czynników chłodniczych jest bardzo ważnym zadaniem. Dobrym narzędziem okazuje się chromatografia gazowa. Wymaga ona jednak odpowiednich elementów aparatury oraz optymalizacji parametrów analizy. Takie kroki dają możliwość opracowania najlepszej metody badawczej służącej do badania niekontrolowanej emisji syntetycznych czynników chłodniczych w branży chłodniczej i klimatyzacyjnej z zastosowaniem chromatografii gazowej i detektora ECD.

Najważniejsze wnioski:

- Uzyskano wysoką powtarzalność czasu retencji oraz wysokości pików dla analiz wykonanych metodą II w jednakowych warunkach oznaczenia w ciągu tego samego dnia. Metodę tę można ocenić jako wysoce czułą, ze względu na niską granicę wykrywalności oraz oznaczalności.
- Odpowiednie natężenie przepływu dla helu to 2,5 ml/min. Rozdział w warunkach izotermicznych w temperaturze 32°C umożliwił identyfikację czynników chłodniczych z każdej grupy CFC, HCFC, HFC.
- Pętla dozująca gwarantuje wprowadzanie powtarzalnych ilości próbek gazowych bez konieczności odmierzania konkretnych ilości i wpływa na powtarzalność wykonywanych analiz.
- Wstępne badania ilościowe wykazały istnienie pewnych ograniczeń detekcyjnych tego układu względem syntetycznych czynników chłodniczych typu HFC (np. R134a).
- Konieczne są dalsze prace w tym kierunku. Poszerzenie zakresu badawczego o zastosowanie równocześnie chromatografii gazowej z wykorzystaniem dwóch detektorów ECD i FID (badania próbki powietrza w dwóch torach) wydaje się odpowiednią metodą do badań próbek powietrza w celu identyfikacji syntetycznych czynników chłodniczych (wszystkich grup CFC, HCFC, HFC).

Podsumowując, zrealizowane w pracy badania stanowią wstępne zagadnienia, które mogą posłużyć do analizy emisji syntetycznych czynników chłodniczych do atmosfery. Umożliwi to poznanie tendencji zmian stężenia tych związków w atmosferze wybranych terenów zurbanizowanych. Zdobyta wiedza może być wykorzystana do opracowania strategii minimalizacji emisji syntetycznych czynników chłodniczych i podjęcia działań w tym kierunku, a pośrednio również do przeciwdziałania nieuniknionym konsekwencjom

globalnego ocieplenia.

PIŚMIENNICTWO

1. Arthur C. L., Pawliszyn J. (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62, 2145-2148
2. Augusto F., Koziel J., Pawliszyn J. (2001). Design and validation of portable SPME devices for rapid field air sampling and diffusion-based calibration. *Analytical Chemistry*, 73, 481-486
3. Banel A., Zygmunt B. (2008). Zastosowanie połączenia mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej i chromatografii gazowej do oznaczania lotnych kwasów tłuszczowych w próbkach środowiskowych i pokrewny. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 15 (1), 7-28
4. Barker S. A. (2000). Application of matrix solid phase dispersion in food analysis. *J. Chromatogr. A*, 880, 63-68
5. Bielewski J. Badanie wpływu parametrów meteorologicznych na czasowe charakterystyki stężenia wybranych związków chlorowcowych (CFCs) w powietrzu Krakowa w latach 1997–2012. Praca dyplomowa na stopień doktora nauk fizycznych. Kraków, 2014
6. Buchholz K. D., Pawliszyn J. (1994). Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols. *Analytical Chemistry*, 66, 160-167
7. Cai L., Gong S., Chen M., Wu C. (2006). Vinyl crown ether as a novel radical crosslinked sol-gel SPME fiber for determination of organophosphorus pesticides in food samples. *Analytica Chimica Acta*, 559, 89-96
8. Farajzadeh M. A., Matin A. A. (2008). Determination of BTEX in water samples with an SPME hollow fiber coated copper wire. *Chromatographia*, 68 (5-6), 443-446
9. Forster P. M., Joshi M. (2005). The role of halocarbons in the climate change of the troposphere and stratosphere. *Climatic Change*, 71, 249-266
10. Górecki T., Pawliszyn J. (1996). Determination of tetraethyllead and inorganic lead in water by solid phase microextraction/gas chromatography. *Analytical Chemistry*, 68, 3008-3022
11. Kataoka H., Lord H. L., Pawliszyn J. (2000). Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J. Chromatogr. A*, 880, 35-62

12. Lasa J., Śliwka I., Drozdowicz B. (1996). Simple method of electron capture detector calibration for quantitative measurements of F-11 and F-12 freons in the atmosphere. *J. Chromatogr. A*, 724, 265-270
13. Lasa J. (2003). 30 lat hipotezy Gai. IFJ PAN, raport IFJ Nr 1/POP
14. Lasa J., Śliwka I. (2003). Long-term measurements of the concentrations of halocarbons in an urban area of Kraków, Poland. *Applied Energy*, 75, 155-163
15. Lasa J., Śliwka I. (2006). Detektory w chromatografii gazowej i niektóre ich zastosowania w analizach śladowych. Kraków: IFJ PAN, 52-88
16. Michiels D., Istasse L. (2003). Evaluation of two commercial solid-phase microextraction fibres for the analysis of target aroma compounds in cooked beef meat. *Talanta*, 61 (4), 529-537
17. Mitra S. (2003). *Sample preparation techniques in analytical chemistry*. New Jersey: John Wiley and Sons
18. Pawliszyn J. (1997). *Solid Phase Microextraction. Theory and Practice*. Wiley – VCH. Inc
19. Ross C., Pawliszyn J. (2005). *Encyclopedia of Analytical Science/Extraction/Solid Phase Microextraction*, 608-616
20. Rozporządzenia 517/2014 Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) NR 517/2014 z dnia 16 kwietnia 2014 r. w sprawie fluorowanych gazów cieplarnianych i uchylenia rozporządzenia (WE) nr 842/2006.
21. Śliwka I. (2003). Detektor wychwytu elektronów – podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań. Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie
22. Śliwka I., Lasa J., Bielewski J., Grombik I., Limanówka D., Rosiek J. (2010). Long-term measurements of CFCs and SF6 concentration in air. *Polish J. of Environ. Stud.*, 19 (4), 811-815
23. Śliwka I. (2014). Detektor wychwytu elektronów (ECD) – podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań. Saarbrücken: Wydawnictwo Bezkresy Wiedzy
24. Sukola K., Koziel J., Augusto F., Pawliszyn J. (2001). Diffusion-based calibration for SPME analysis of aqueous samples. *Analytical Chemistry*, 73, 13-18
25. Wallington T. J., Sulbaek Andersen M. P., Nielsen O. J. (2015). Atmospheric chemistry of short-chain haloolefins: Photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWPs), and ozone depletion potentials (ODPs). *Chemosphere*, 41, 129-135

26. Wróbel-Jędrzejewska M., Sender W., Kuleta P., Stęplewska U. (2012a). Analiza syntetycznych czynników chłodniczych metodą chromatograficzną Część 1 – Przegląd aparatury chromatograficznej. *Post. Nauki Technol. Przem. Rol.-Spoż.*, 67 (3), 100-114
27. Wróbel-Jędrzejewska M., Sender W., Kuleta P., Stęplewska U. (2012b). Analiza syntetycznych czynników chłodniczych metodą chromatograficzną. Część 2 – Wybór i optymalizacja warunków pracy kolumny i detektora w badaniach chromatograficznych *Post. Nauki Technol. Przem. Rol.-Spoż.*, 67 (4), 109-121
28. Wróbel-Jędrzejewska M., Stęplewska U. Metoda niskotemperaturowej analizy syntetycznych czynników chłodniczych. X Konferencja Chromatograficzna „Chromatografia – niezbędne narzędzie w nauce i technice”, Lublin, 23-26 września 2014 r., 280-281
29. Ye C. W., Gao J., Yang C., Liu X. J., Li X. J., Pan S. Y. (2009). Development and application of an SPME/GC method for the determination of trace phthalates in beer using a calix[6]arene fiber. *Analytica Chimica Acta*, 641, 64-74
30. Yu X., Yuan H., Górecki T., Pawliszyn J. (1999). Determination of lead in blood and urine by SPME/GC. *Analytical Chemistry*, 71 (15), 2998-3002