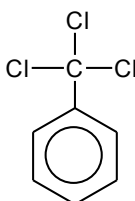


dr WIKTOR WESOŁOWSKI
mgr inż. MAŁGORZATA KUCHARSKA
dr JAN P. GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Trichloro(fenylo)metan

– metoda oznaczania

Numer CAS: 98-07-7



Słowa kluczowe: trichloro(fenylo)metan, substancje rakotwórcze, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: trichlorotoluene, cancerogenic substances, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń trichloro(fenylo)metanu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji par trichloro(fenylo)metanu na węglu aktywnym, desorpcji toluenem i analizie otrzymanego roztworu za pomocą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów.

Oznaczalność metody wynosi 0,2 µg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne trichloro(fenylo)metanu (chlorek benzylidyny, trichlorek benzylu, fenylochloroform, (trichlorometylo)benzen, ααα-trichlorotoluen):

– wzór sumaryczny	C ₇ H ₅ Cl ₃
– masa cząsteczkowa	195,5
– temperatura wrzenia	221 °C
– temperatura topnienia	-50 °C
– gęstość	1,37 g/cm ³ (w temp. 20 °C)
– gęstość względna par	6,77 (powietrze = 1)
– prężność par	20 Pa w temp. 20°C
– temperatura zapłonu	127°C – metoda tygła otwartego
– rozpuszczalność:	nierozpuszczalny w wodzie; rozpuszczalny w benzenie, eterze dietylowym i etanolu

– klasyfikacja i oznakowanie: T – substancja toksyczna; R23 – działa toksycznie przez drogi oddechowe; Xn – substancja szkodliwa; R22 – działa szkodliwie po połknięciu; Xi – substancja drażniąca; R37/38-41 – działa drażniąco na drogi oddechowe i skórę; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; R40 – możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia (ograniczony dowód działania rakotwórczego).

Chlorowane tolueny są produktami syntetycznymi, powstającymi w reakcji gazowego chloru z toluenem w obecności światła jako katalizatora. Do chlorowanych toluenów zalicza się: chloro(fenylo)metan, dichloro(fenylo)metan i trichloro(fenylo)metan zwane zwyczajowo chlorkami odpowiednio: benzylu, benzylidenu i benzylidyny. Są to ciecze o wysokich temperaturach wrzenia, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Związki te są stosowane m.in. do produkcji plastyfikatorów, farmaceutyków, barwników, perfum i substancji zapachowych.

Trichloro(fenylo)metan (TCT) znalazł zastosowanie w produkcji chlorku benzoilu, fluorku benzylidyny oraz barwników.

W Polsce nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla trichloro(fenylo)metanu w powietrzu na stanowiskach pracy, natomiast zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia i opieki społecznej z dnia 1 grudnia 2004 r. w sprawie substancji, preparatów, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (DzU nr 280, poz. 2771) substancja ta została sklasyfikowana jako substancja rakotwórcza kategorii 2.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par trichloro(fenylo)metanu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie trichloro(fenylo)metanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002 „Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników“ wraz z późniejszą zmianą – PN-Z-04008-7:2002 /Az1:2004.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par trichloro(fenylo)metanu na węglu aktywnym, desorpcji toluenem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się w odzieży ochronnej i z użyciem rękawic gumowych. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się unieszkodliwianiem chemikaliów.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Trichloro(fenylo)metan

Stosować trichloro(fenylo)metan według punktu 4.1.

5.2. Toluen

Stosować toluen według punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) trichloro(fenylo)metanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać 0,7 μ l (około 1 mg trichloro(fenylo)metanu), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić toluenem wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie trichloro(fenylo)metanu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB), przechowywany w zamrażalniku chłodziarki i w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 30 dni.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni (RWP) trichloro(fenylo)metanu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 100 μ l roztworu wzorcowego bazowego (RWB), a następnie uzupełnić toluenem zawartość kolby do kreski. Uzyskany w ten sposób roztwór wzorcowy pośredni (RWP) ma stężenie około 1 μ g/ml.

Roztwór wzorcowy pośredni (RWP), przechowywany w zamrażalniku chłodziarki i w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 30 dni.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze trichloro(fenylo)metanu

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) wg punktu 5.4. w mikrolitrach: 5; 8; 10; 15 i 20, następnie uzupełnić toluenem wg punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Do kolejnych siedmiu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) wg punktu 5.5. w mikrolitrach: 2; 5; 10; 20; 50; 100 i 250, następnie uzupełnić toluenem wg punktu 5.2. do 1 ml,

zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość trichloro(fenyl)metanu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w nanogramach: 2; 5; 10; 20; 25; 50; 100; 250; 500; 800; 1000; 1500 i 2000, co po pobraniu 10 l powietrza daje zakres oznaczania ilościowego od 0,2 µg/m³ do 0,2 mg/m³.

Roztwory wg punktu 5.6. są nietrwałe i należy je przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu od 0,5 mm do 1 mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze 160 °C. Dla każdej nowej partii węgla należy wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem ECD

Stosować chromatograf gazowy z detektorem masowym ECD, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami chromatografu i detektora oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział trichloro(fenyl)metanu od pochodnych mono- i dichloro(fenyl)metanu, toluenu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. średniopolarną kolumnę o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 µm.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane do cieczy z igłą, o pojemności w mikrolitrach: 1, 10; 25; 50; 100; 250; 500 i 1000 ml.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 250 mg węgla według punktu 5.7. i 1 ml toluenu według punktu 5.2.

6.6. Pompa

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 60 mm, o średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu czy polichlorku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg węgla wg punktu 5.7, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg węgla i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu równoważnych rurek gotowych.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobieraniu próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002 (wraz z późniejszą zmianą PN-Z-04008-7:2002 /Az1:2004).

W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy węgla. Następnie przepuścić do 10 l (0,01 m³) badanego powietrza ze strumieniem objętości do 20 l/h, po czym rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki, przechowywane w zamrażalniku chłodziarki, zachowują trwałość przez co najmniej 30 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy, przy zastosowaniu kolumny wg punktu 6.3., uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu.

Parametry pracy kolumny HP5:

a) temperatura programowana kolumny:

- temperatura izotermy początkowej 60 °C
- czas izotermy początkowej 2 min
- szybkość przyrostu temperatury I 10 °C/min
- temperatura izotermy pośredniej 140 °C
- czas izotermy pośredniej 0 min
- szybkość przyrostu temperatury II 25 °C/min
- temperatura izotermy końcowej 240 °C
- czas izotermy końcowej 1 min,

b) ciśnienie programowane kolumny

- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 24 cm/s.

Parametry dozownika:

- podział strumienia dozowanego *splitless*
- objętość dozowanej cieczy 1 µl
- temperatura 250 °C
- pojemność dozownika 900 µl.

Parametry detektora ECD:

- temperatura µ-ECD 260 °C
- gaz dodatkowy (azot) 15 cm³/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika, wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości.

Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości trichloro(fenylo)metanu wyrażone w mg w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików według wskazań integratora. Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml toluenu wg punktu 5.2. Igły usunąć a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu z dłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora, obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość trichloro(fenylo)metanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze z krótszej warstwy sorbentu. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 100 mg węgla wg punktu 5.7. i następnie dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość trichloro(fenylo)metanu odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu 0,1 mg/m³. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml toluenu wg punktu 5.2. i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg węgla i 1 ml toluenu wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie, co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.4 do naczynek zawierających po 1 ml toluenu wg punktu 5.2. Współczynnik desorpcji trichloro(fenylo)metanu (*d*) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

– P_a – średnia powierzchnia pików trichloro(fenylo)metanu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora

- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji trichloro(fenylo)metanu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora
- P_p – średnia powierzchnia piku trichloro(fenylo)metanu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji trichloro(fenylo)metanu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie trichloro(fenylo)metanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny według wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m_1 – masa trichloro(fenylo)metanu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa trichloro(fenylo)metanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent HP-6890 z detektorem wychwytu elektronów (ECD) wyposażony w kolumnę HP5 o długości 30 m, średnicy 0,32 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane waldacyjne:

- | | |
|---|---|
| – zakres pomiarowy | 2 ÷ 2000 ng/ml i 0,2 ÷ 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla próbki powietrza objętości 10 l |
| – granica wykrywalności, X_{gw} | 0,5 ng/ml |
| – granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} | 1,67 ng/ml |
| – współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r | 0,999 |
| – całkowita precyzja badania, V_c | 6,32% |
| – niepewność całkowita metody | 27,77%. |

WIKTOR WESOŁOWSKI, MAŁGORZATA KUCHARSKA, JAN P. GROMIEC

$\alpha\alpha\alpha$ -Trichlorotoluene – determination method

Abstract

The method is based on the adsorption of $\alpha\alpha\alpha$ -trichlorotoluene [trichloro(phenyl)methane] on charcoal, desorption with toluene and gas chromatographic (GC-ECD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.