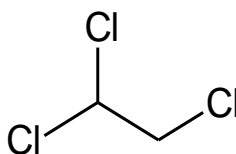


mgr inż. MAŁGORZATA KUCHARSKA
dr WIKTOR WESOŁOWSKI
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

1,1,2-Trichloroetan

– metoda oznaczania



Numer CAS: 79-00-5

Słowa kluczowe: 1,1,2-trichloroetan, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.
Keywords: 1,1,2-trichloroethane, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par 1,1,2-trichloroetanu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na adsorpcji par 1,1,2-trichloroetanu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,5 mg/m³ (dla próbki o objętości 10 l).

UWAGI WSTĘPNE

1,1,2-Trichloroetan (1,1,2-trójchloretan, beta-T, beta-trichloroetan, 1,1,2-TCE, trichlorek etanu) jest bezbarwną, niepalną cieczą o słodkim zapachu, zbliżonym do zapachu chloroformu. Stosowany jest jako rozpuszczalnik tłuszczów, wosków, naturalnych żywic i alkaloidów oraz wielu innych materiałów organicznych, a także jako półprodukt przy produkcji chlorku winylidenu, rurek teflonowych i klejów. Dostępność mniej toksycznych rozpuszczalników przyczyniła się do ograniczenia jego stosowania.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 1,1,2-trichloroetanu:

- | | |
|-------------------------|---|
| – wzór sumaryczny | C ₂ H ₃ Cl ₃ |
| – masa cząsteczkowa | 133,42 |
| – temperatura wrzenia | 113,8 °C |
| – temperatura topnienia | -36,5 °C |

– temperatura zapłonu	substancja niepalna
– gęstość względna	1,435 g/cm ³
– gęstość względna par	4,53 (powietrze = 1)
– prężność par	1,47 kPa (w temp. 25 °C)
– rozpuszczalność:	w wodzie – 4,50 g/l w temp. 20 °C, dobrze rozpuszczalny w etanolu, chloroformie i eterze dietylowym; częściowo rozpuszczalny w metanolu, eterze etylowym i acetonie.

1,1,2-Trichloroetan, zgodnie z tabelą 3.2. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (DzUrz UE z dnia 31.12.2008 r. L 353), zaklasyfikowano jako:

- Carc. Cat. 3 – substancja o możliwym działaniu rakotwórczym na człowieka
- R40 – ograniczone dowody działania rakotwórczego
- Xn – produkt szkodliwy
- R20/21/22 – działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
- R66 – powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.

Proponowana w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 1,1,2-trichloroetanu w powietrzu środowiska pracy wynosi 45 mg/m³, wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustalono.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania stężeń par 1,1,2-trichloroetanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,1,2-trichloroetanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,5 mg/m³ na GC-MSD.

2. Powołania normatywne

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 1,1,2-trichloroetanu na węglu aktywnym, desorpcji dichloroetanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować, o ile nie zaznaczono inaczej, 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 rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. 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 ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 1,1,2-Trichloroetan

Stosować według punktu 4.

5.2. Dichlorometan

Stosować według punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy 1,1,2-trichloroetanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 100 mg 1,1,2-trichloroetanu (69 µl wzorca) i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie 1,1,2-trichloroetanu w roztworze.

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

5.5. Roztwory wzorcowe 1,1,2-trichloroetanu: pośredni i robocze

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1000 µl roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.4., a następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. W ten sposób uzyskuje się roztwór wzorcowy pośredni (RWP) o stężeniu około 1000 µg/ml.

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do czterech naczynek według punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) według punktu 5.5. w mikrolitrach: 5; 10; 20 i 50, następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Do kolejnych trzech naczynek odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.4. w mikrolitrach: 10; 20 i 50, następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość 1,1,2-trichloroetanu w 1 ml tych roztworów wynosi w mikrogramach odpowiednio: 5,0; 10; 20; 50; 100; 200 i 500, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $0,5 \div 50 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory przygotowane według punktu 5.5. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,5 \div 1$ mm (np. firmy MERCK). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem mas (MSD), z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 1,1,2-trichloroetanu od innych pochodnych halogenowych węglowodorów alifatycznych, dichlorometanu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 10; 25; 50; 100; 500 i 1000 μl .

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 100 mg sorbentu według punktu 5.6. i 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2.

6.6. Pompa ssąca

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 i 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 według 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 sorbentu według punktu 5.6., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu gotowych rurek pochłaniających.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie

przepuścić 10 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 5 l/h i rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 30 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

a) parametry pracy kolumny HP-PONA:

- temperatura programowana
- czas izotermi początkowej 1 min
- temperatura izotermi początkowej 50 °C
- szybkość przyrostu temperatury 10 °C/min
- temperatura izotermi pośredniej 100 °C
- szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
- izoterma końcowa 180 °C
- czas izotermi końcowej 2 min
- ciśnienie
- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/s,

b) parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej próby 1 µl
- temperatura 200 °C
- podział próbki (split) 20:1
- pojemność dozownika 700 µl,

c) parametry detektora MSD

- temperatura linii transferowej 200 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan
- zakres rejestrowanych mas 20 ÷ 250 jma
- napięcie powielacza jonów w trybie „*autotune*” (1529 V).

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.5.

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 1,1,2-trichloroetanu wyrażone w miligramach 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 według punktu 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej według punktu 7. do naczynek według 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 dichlorometanu według 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 nad 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 i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość 1,1,2-trichloroetanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze z nad 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 według punktu 6.5. wsypać po 100 mg sorbentu według punktu 5.6. i następnie dodać mikrostrzykawką po 50 µl roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość 1,1,2-trichloroetanu odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości NDS. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2. i tak postępować jak z próbkami badanymi według punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu i 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 50 µl roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.4. do naczynek zawierających po 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2. Współczynnik desorpcji 1,1,2-trichloroetanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia pików 1,1,2-trichloroetanu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,1,2-trichloroetanu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia pików 1,1,2-trichloroetanu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1,1,2-trichloroetanu (\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 1,1,2-trichloroetanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym

m_1 – masa 1,1,2-trichloroetanu w roztworze z nad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa 1,1,2-trichloroetanu w roztworze z nad krótszej warstwy sorbentu 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 Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- | | |
|---|------------------------|
| – granica wykrywalności, X_{gw} | 0,232 $\mu\text{g/ml}$ |
| – granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} | 0,774 $\mu\text{g/ml}$ |
| – współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r | 0,999 |
| – całkowita precyzja badania, V_c | 5,02% |
| – niepewność całkowita metody | 11,07%. |

MAŁGORZATA KUCHARSKA, WIKTOR WESOŁOWSKI, JAN GROMIEC

1,1,2-Trichloroethane – a determination method

Abstract

This method is based on the adsorption of 1,1,2-trichloroethane on charcoal, desorption with dichloromethane and a gas chromatographic (GC-MSD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.5 mg/m^3 .