

mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Chlorek allilu – metoda oznaczania

Numer CAS: 107-05-1



Słowa kluczowe: chlorek allilu, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: allyl chloride, determination method, workplace air, gas chromatographic method.

Metoda polega na adsorpcji par chlorku allilu na węglu aktywnym, desorpcji *N,N*-dimetyloformamidem i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,2 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Chlorek allilu jest bezbarwną, żółtą lub czerwoną cieczą o silnym, charakterystycznym nieprzyjemnym zapachu, przypominającym zapach czosnku.

Narażenie zawodowe na chlorek allilu występuje w przemyśle chemicznym, gdzie chlorek allilu jest stosowany do wprowadzania grupy allilowej w syntezie organicznej, w przemyśle tworzyw sztucznych przy otrzymywaniu epichlorohydryny (składnika do produkcji żywic epoksydowych), przy produkcji barwników, w syntezie leków (barbituranów, diuretyków), środków owadobójczych oraz gliceryny.

Chlorek allilu w warunkach zawodowych wchłania się do organizmu przez drogi oddechowe i skórę. Jest związkiem działającym drażniąco na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych. Przy narażeniu pracowników na chlorek allilu o stężeniu 78 mg/m³ obserwowano podrażnienie błony śluzowej nosa; o stężeniach 156 ÷ 312 mg/m³ związek działał drażniąco na oczy, a związek o większych stężeniach wywoływał zapalenie spojówek, nadwrażliwość na światło oraz oparzenia rogówki.

U pracowników narażonych na chlorek allilu o stężeniach 3 ÷ 354 mg/m³ przez 16 miesięcy stwierdzono zmiany funkcjonalne w wątrobie manifestujące się wzrostem aktywności enzymów w surowicy krwi. Przewlekłe narażenie na chlorek allilu może być przyczyną występowania u ludzi obwodowych polineuropatii, które objawiają się bólami i osłabieniem

siły mięśni, pogorszeniem czucia wibracji i dotyku, zanikiem odruchu skokowego, obniżeniem ciepłoty skóry, nadmiernym poceniem się stóp i dłoni oraz tkliwością uciskową łydek.

W dostępnym piśmiennictwie nie ma danych dotyczących działania rakotwórczego chlorku allilu u ludzi. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem zaklasyfikowała chlorek allilu do grupy 3.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) chlorku allilu nie zostały w Polsce dotychczas ustalone. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował dla chlorku allilu wartość NDS wynoszącą 2 mg/m³. Nie znaleziono podstaw do ustalenia wartości NDSCh oraz DSB chlorku allilu.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości chlorku allilu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Najmniejsze stężenie chlorku allilu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,2 mg/m³.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par chlorku allilu na węglu aktywnym, desorpcji *N,N*-dimetyloformamidem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki 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 niebezpiecznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać uprawnionym instytucjom do utylizacji.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Chlorek allilu

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. *N,N*-dimetyloformamid

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 25 ml należy odmierzyć 16 μ l (około 15 mg) chlorku allilu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski *N,N*-dimetyloformamidem i dokładnie wymieszać. Stężenie chlorku allilu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,60 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2 i 2,5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć zawartość chlorku allilu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

5.6. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 5 ml odmierzyć 64 μ l (około 60 mg) chlorku allilu wg punktu 5.1., kolbę zważyć ponownie i uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.2., a następnie dokładnie wymieszać. Stężenie chlorku allilu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 12 mg/ml. Obliczyć dokładnie zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.4., 5.5. i 5.6. przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 7 dni.

5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny do chromatografii o uziarnieniu $0,7 \div 1,0$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze około 150 °C. Stosowany węgiel nie powinien zawierać zanieczyszczeń przeszkadzających w oznaczaniu.

5.8. Włókno szklane

Włókno szklane należy przed użyciem pociąć na kawałki o długości 0,5 cm, a następnie przemyć dwiema porcjami etanolu i pozostawić do wyschnięcia. Tak przygotowane włókno szklane należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową umożliwiającą dzielenie próbek.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział chlorku allilu od *N,N*-dimetyloformamidu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z Carbowaxem 20M o grubości filmu 0,3 μ m.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 50; 250; 500; 2500 i 5000 μ l.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 8.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 100 mm z przewężeniem, przygotowane wg rozdziału 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichloroku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurek szklanych wg punktu 6.6. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.7. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 200 mg węgla, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegródkami z włókna szklanego wg punktu 5.8. Rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami natychmiast po napełnieniu.

Dopuszcza się stosowanie równoważnych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002/Az 1:2004. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg rozdziału 7. przepuścić 30 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 200 ml/min. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe 7 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział chlorku allilu od *N,N*-dimetyloformamidu oraz substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 60 °C 10 min
 - przyrost temperatury 40 °C/min
 - temperatura końcowa 220 °C 5 min
- temperatura dozownika 200 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,0 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 10 :1.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość chlorku allilu w 1 ml roztworów wzorcowych, w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać po 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając ich zawartość co pewien czas. Następnie pobrać mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 2 µl roztworu z nadłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg rozdziału 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików chlorku allilu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie chlorku allilu w roztworze z nad krótszej warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. dodać węgiel aktywny wg punktu 5.7. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. po 200 mg. Następnie dodać po 5 µl roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.6. mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać po 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 60 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, które przygotowuje się przez dodanie mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 5 µl roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.6. do 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.2. Oznaczanie badanej substancji należy wykonać wg rozdziału 11.

Współczynnik desorpcji dla chlorku allilu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

– P_d – średnia powierzchnia pików chlorku allilu na chromatogramach roztworów po desorpcji

– P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji chlorku allilu na chromatogramach roztworu kontrolnego

– P_p – średnia powierzchnia pików chlorku allilu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie należy obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla chlorku allilu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia chlorku allilu (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 chlorku allilu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa chlorku allilu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg rozdziału 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model 6890 z kolumną kapilarną HP-20M.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności: 4,8 ng/ml
- granica oznaczania ilościowego: 16,2 ng/ml
- współczynnik korelacji: 0,9997
- całkowita precyzja badania: 5,74%
- niepewność całkowita metody: 17,30%.

JOANNA KOWALSKA

Allyl chloride – determination method

A b s t r a c t

This determination method is based on the adsorption of allyl chloride vapours on activated charcoal (200/50 mg sections), desorption with N,N-dimethylformamide and a gas chromatographic with flame ionization detection (GC-FID) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.2 mg/m³.