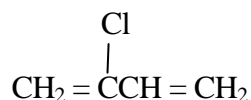


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

2-Chlorobuta-1,3-dien – metoda oznaczania



Numer CAS: 126-99-8

Słowa kluczowe: 2-chlorobuta-1,3-dien, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: 2-chlorobuta-1,3-diene, air, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par 2-chlorobuta-1,3-dieniu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla, i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,25 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

2-Chlorobuta-1,3-dien jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym duszącym zapachu i piekącym smaku. Związek ten jest otrzymywany z 1-buten-3-ynu albo z buta-1,3-dieniu.

2-Chlorobuta-1,3-dien rozpuszcza się bez ograniczeń w etanolu, eterze dietylowym, benzenie i chloroformie, a słabo rozpuszcza się w wodzie. 2-Chlorobuta-1,3-dien łatwo ulega polimeryzacji, nawet pod wpływem promieni słonecznych, tworząc polichloropren, polimer o właściwościach zbliżonych do polimerów kauczuku naturalnego. Niekontrolowana polimeryzacja może przebiegać wybuchowo. W celu jej przeciwdziałania dodawany jest inhibitor, którym jest najczęściej fenylo-2-naftyloamina, 1,2,3-trihydroksybenzen lub 1,4-dihydroksybenzen. Podczas długiego magazynowania stabilizowany 2-chlorobuta-1,3-dien może tworzyć cykliczne dimery. 2-Chlorobuta-1,3-dien niebezpiecznie reaguje z utleniaczami, metalami alkalicznymi i metalami ziem alkalicznych. Podczas spalania wydzielają się wówczas tlenki węgla, chlorowodór i fosgen.

2-Chlorobuta-1,3-dien jest głównie stosowany do produkcji neoprenu, kauczuku syntetycznego. Służy także do otrzymywania kopolimerów wykorzystywanych w przemyśle tworzyw sztucznych, farb i lakierów. Z neoprenu najczęściej są produkowane: uszczelki, kable i węże.

Najwięcej osób narażonych na działanie tego związku pracuje w zakładach wytwarzających 2-chlorobuta-1,3-dien, a także tam, gdzie jest on stosowany, np.: podczas wytwarzania tworzyw sztucznych, farb, lakierów, kopolimerów oraz przy procesach konfekcjonowania, wulkanizowania i magazynowania wyrobów gumowych z neoprenu.

2-Chlorobuta-1,3-dien wchłania się do organizmu przez drogi oddechowe i przewód pokarmowy. W przypadku zatruc przewlekłych występuje drażliwość i inne objawy ze strony układu nerwowego, a także przemijające wyłusienienie, przewlekłe zapalenie spojówek i przewlekłe zmiany skórne oraz niedokrwistość. Następstwem ostrego zatrucia 2-chlorobuta-1,3-dieniem może być uszkodzenie wątroby, nerek, zapalenie oskrzeli, a substancja o stężeniach przekraczających kilkaset miligramów na metr sześcienny powoduje chemiczne zapalenie płuc, które prowadzi do obrzęku płuc i śmierci. Skażenie skóry ciekłą substancją może wywołać oparzenie chemiczne. Skażenie oczu ciekłą substancją wywołuje ogniskową martwicę rogówki.

Zgodnie z klasyfikacją figurującą w załączniku do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem, 2-chlorobuta-1,3-dien jest substancją wysoce łatwo palną (R11), szkodliwą – działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu (R20/22) oraz drażniącą – działa drażniąco na oczy (R36).

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29.11.2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833) dla 2-chlorobuta-1,3-dieniu wynoszą: wartość NDS – 2 mg/m^3 i wartość NDSCh – 16 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości par 2-chlorobuta-1,3-dieniu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Najmniejsze stężenie 2-chlorobuta-1,3-dieniu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,25 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 2-chlorobuta-1,3-dieniu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla 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 do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 2-Chlorobuta-1,3-dien – roztwór w metanolu o stężeniu 5 mg/ml

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

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

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml odmierzyć 1 ml roztworu 2-chlorobuta-1,3-dienu wg punktu 5.1., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-chlorobuta-1,3-dienu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,2 mg/ml.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,15; 0,3; 0,6 ml; 1,2; 4,8 i 9,6 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość 2-chlorobuta-1,3-dienu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przygotowane wg punktów 5.4. i 5.5. przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 2 dni.

5.6. 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 150 °C. Stosowany węgiel nie powinien zawierać zanieczyszczeń przeszkadzających w oznaczaniu. Każdą nową partię węgla aktywnego należy zbadać wg rozdziału 12., ustalając warunki desorpcji dla oznaczanego związku.

5.7. 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 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 2-chlorobuta-1,3-dieniu od metanolu, disiarczku węgla i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym poli(5% difenylo-95% dimetylosiloksanem), o grubości filmu 0,25 μm .

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 500; 1000 i 2500 μl .

6.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności 5 i 10 ml.

6.5. Naczynka do desorpcji

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

6.6. Pompa ssąca

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

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem, przygotowane wg rozdziału 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichlorku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurek szklanych wg punktu 6.7. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg węgla, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegródkami z włókna szklanego wg punktu 5.7. Natychmiast po napełnieniu rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami.

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. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą należy przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 l/h. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe 6 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 2-chlorobuta-1,3-dieniu od metanolu, disiarczku węgla oraz substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny o parametrach według punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– temperatura kolumny	40 °C
– temperatura dozownika	220 °C
– temperatura detektora	250 °C

– strumień objętości gazu nośnego (hel)	1,8 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 μ l wg punktu 6.3. po 1 μ l roztworów wzorcowych roboczych według 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 2-chlorobuta-1,3-dieniu 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 6.5. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać po 1 μ l roztworu znad dłuższej 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 2-chlorobuta-1,3-dieniu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 2-chlorobuta-1,3-dieniu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. 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

W pięciu naczynkach wg punktu 6.5. umieścić węgiel aktywny wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. 100 mg. Następnie dodać po 4,8 μ l 2-chlorobuta-1,3-dieniu wg punktu 5.1. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą 100 mg węgla aktywnego wg punktu 5.6. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml disiarczku węgla wg punktu 5.2. po 4,8 μ l 2-chlorobuta-1,3-dieniu wg punktu 5.1. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg rozdziału 11.

Współczynnik desorpcji dla 2-chlorobuta-1,3-dieniu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 2-chlorobuta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2-chlorobuta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików 2-chlorobuta-1,3-dieniu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 2-chlorobuta-1,3-dieniu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

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

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2-chlorobuta-1,3-dieniu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000,$$

w którym:

- m_1 – masa 2-chlorobuta-1,3-dieniu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa 2-chlorobuta-1,3-dieniu 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 Hewlett–Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett–Packard i programem ChemiStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną Rtx-5MS o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym poli(5% difenyl-95% dimetylosiloksanem), o grubości filmu 0,25 μm .

Roztwór 2-chlorobuta-1,3-dieniu w metanolu o stężeniu 5 mg/ml zakupiono w firmie ChemService nr kat. F914S.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 0,003 ÷ 0,192 mg/ml (0,25 ÷ 16 mg/m³ dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności: $x_{\text{gw}} = 0,0006 \mu\text{g/ml}$

- granica oznaczania ilościowego: $x_{\text{ozn}} = 0,0021 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji: $R = 1$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,22\%$
- niepewność całkowita metody: $10,44 \%$.

ANNA JEŻEWSKA

2-Chlorobuta-1,3-diene – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of 2-chlorobuta-1,3-diene vapours on active charcoal, desorption with carbon disulfide and a gas chromatographic (GC-FID) analysis of the obtained solution.

The determination limit of the method is $0,25 \text{ mg/m}^3$.