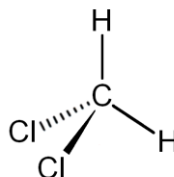


inż. AGNIESZKA WOŹNICA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Dichlorometan

– metoda oznaczania

Numer CAS: 75-09-2



Słowa kluczowe: dichlorometan, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: dichloromethane, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par dichlorometanu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 8,8 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Dichlorometan (nr CAS: 75-09-2) jest bezbarwną cieczą o słodkawym, podobnym do chloroformu zapachu, której rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 20 °C wynosi 1,6% wag. W takich rozpuszczalnikach organicznych, jak: etanol, metanol, eter etylowy, aceton, tetrachlorek węgla i benzen, dichlorometan rozpuszcza się bez ograniczeń.

Dichlorometan jest otrzymywany na skalę przemysłową w wyniku reakcji metanolu z chlorowodorem. Związek jest powszechnie stosowany w przemyśle: chemicznym, włókienniczym, spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym, a także jako rozpuszczalnik oraz środek spieniający przy produkcji tworzyw poliuretanowych.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. (DzU nr 201, poz. 1674) wraz z załącznikiem z dnia 14 października 2005 r. dichlorometan jest sklasyfikowany jako substancja rakotwórcza kategorii 3 – substancja o możliwym działaniu rakotwórczym na człowieka oraz R-40 – ograniczone dowody działania rakotwórczego.

Głównymi skutkami działania dichlorometanu na człowieka są zaburzenia czynności ośrodkowego układu nerwowego i podwyższenie poziomu karboksyhemoglobiny we krwi. W przypadkach ostrych zatruc zawodowych do głównych objawów należą:

bóle i zawroty głowy, senność, otępienie, dreszcze, nudności, wymioty, biegunka, uczucie odrętwienia i mrowienia w kończynach, a nawet utrata przytomności. Dichlorometan w postaci cieczy działa silnie drażniąco na skórę.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra gospodarki i pracy z dnia 30 sierpnia 2007 r. (DzU nr 161, poz. 1142) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833) dla dichlorometanu wynosi: 88 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości dichlorometanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie dichlorometanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 8,8 mg/m³.

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 dichlorometanu na węglu aktywnym, desorpcji di-siarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować, o ile nie zaznaczono inaczej, 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 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. Dichlorometan

Stosować dichlorometan wg punktu 4.1.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować disiarczek węgla wg punktu 4.1.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy dichlorometanu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 40 μ l (około 52,8 mg) dichlorometanu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć stężenie roztworu. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 5,28 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej 5 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze dichlorometanu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,250; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i wymieszać. Zawartość dichlorometanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi w miligramach odpowiednio: 0,0528; 0,066; 0,15; 0,3; 0,6 i 1,2.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 5 dni.

5.5. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 80 μ l (około 105,6 mg) dichlorometanu wg punktu 5.1., następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć stężenie roztworu. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 105,6 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej 5 dni.

5.6. Gazy sprężone do chromatografu

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

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział dichlorometanu od disiarczku węgla i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylenowego o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,5 μ m.

6.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 1000 μ l.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (200 i 50 mg) rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Każ-

dą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 11., ustalając współczynnik desorpcji dla dichlorometanu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zapisem w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.6. przepuścić do 6 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 1 l/h. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez 6 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział dichlorometanu od disiarczku węgla oraz innych substancji jednocześnie występujących w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 6.2., przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– temperatura kolumny programowana:	
– temperatura początkowa	55 °C
– przyrost temperatury	5 °C/min
– temperatura końcowa	100 °C
– temperatura dozownika	200 °C
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości helu przez kolumnę	2 ml/min
– strumień objętości wodoru	40 ml/min
– strumień objętości powietrza	400 ml/min
– dzielnik próbek	10 :1.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.4. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia mikrostrzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość dichlorometanu 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.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu

6.3. po 1 ml desorbenta wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać po 2 µl roztworu z nad dłuższej warstwy sorbenta i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików dichlorometanu 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 dichlorometanu w roztworze z nad krótszej warstwy sorbenta. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbenta nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. przesypać dłuższą warstwę węgla aktywnego (200 mg) z rurki pochłaniającej wg punktu 6.6. Następnie dodać po 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.7. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml desorbenta wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.2. po 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Oznaczanie badanej substancji wykonać według punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla dichlorometanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików dichlorometanu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji dichlorometanu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików dichlorometanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla dichlorometanu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii sorbenta.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie dichlorometanu (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 dichlorometanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa dichlorometanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- \bar{V} – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego zgodnie z punktem 11.

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 HP-FFAP o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylenowego, o grubości filmu 0,5 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	0,0528 ÷ 1,056 mg/ml (8,8 ÷ 176 mg/m ³ dla próbki powietrza 6 l)
– granica wykrywalności, x_{gw}	12,9 ng/ml
– granica oznaczania ilościowego, x_{ozn}	42,9 ng/ml
– współczynnik korelacji, R	0,9999
– całkowita precyzja badania, V_c	7,23%
– niepewność metody	32,94%.

AGNIESZKA WOŹNICA

Dichloromethane – determination method

A b s t r a c t

A worker's exposure to airborne dichloromethane is determined by using an active charcoal tube (200/50 mg sections). Samples are collected at a maximum flow rate of 1 L/h until a maximum collection volume of 6 L is reached. After sampling the active charcoal tube is desorbed in carbon disulfide. Analysis is conducted with gas chromatography using a flame ionisation detector (GC-FID).

The working range is 8.8 to 176 mg/m³ for a 6-L air sample.