

# Chloroeten

## Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas<sup>1</sup>

### Chloroethene

#### Determining in workplace air with gas chromatography – mass spectrometry

---

*mgr* MAREK ZIELIŃSKI  
*e-mail:* marek.zielinski@imp.lodz.pl  
*mgr* EWA TWARDOWSKA  
*e-mail:* ewa.twardowska@imp.lodz.pl  
*dr* MAŁGORZATA KUCHARSKA  
*e-mail:* malgorzata.kucharska@imp.lodz.pl  
Instytut Medycyny Pracy  
*im. prof. dr. med. Jerzego Nofera*  
91-348 Łódź  
*ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8*

Numer CAS 75-01-4

**Słowa kluczowe:** chlorek winylu, chloroeten, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

**Keywords:** vinyl chloride, chloroethene, determination method, gas chromatography, workplace air.

#### Streszczenie

Chloroeten (chlorek winylu – CW) jest związkem wielkotonażowym. Nie występuje naturalnie w przyrodzie. Jest otrzymywany wyłącznie na drodze syntezy chemicznej. Około 98% całej produkcji choloroetenu jest wykorzystywane do wytwarzania polichloru winylu (PVC) i kopolimerów. Narażenie na ten związek występuje podczas syntezy i polimeryzacji, a także podczas plastyfikacji i przetwórstwa polimerów oraz

kopolimerów. Przetwórstwo chlorku winylu ma miejsce w wielu branżach przemysłu: tworzyw sztucznych, obuwniczego, gumowego, farmaceutycznego i in. W Polsce ogólna liczba osób narażonych zawodowo na ten związek, zgodnie z danymi Głównego Inspektoratu Sanitarnego z 2015 r., to ponad 1 300 osób. Narażenie ludzi na choloroeten może nastąpić: inhalacyjnie, z wodą do picia oraz żywnością. U pracowników

---

<sup>1</sup> Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Naukowe Centrum Badań i Rozwoju.  
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

przewlekłe narażonych na duże stężenia chloroetenu stwierdzono objawy chorobowe zwane zespołem lub chorobą chlorku winylu, w tym: ból i zawroty głowy, niewyraźne widzenie, zmęczenie, brak apetytu, nudności, bezsenność, duszności, ból żołądka, ból w okolicy wątroby lub śledziony. W badaniach klinicznych stwierdza się: zmiany rzekomotwardzinowe skóry, alergiczne zapalenie skóry, akroosteolizę, polineuropatie obwodowe, zaburzenia neurologiczne, jak również zwłóknienie wątroby, powiększenie śledziony i wątroby, zaburzenia przemiany porfiryn. Chlorek winylu ma właściwości mutagenne/genotoksyczne. Chloroeten został sklasyfikowany jako kancerogen przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem, IARC (grupa 1.) i Unię Europejską (kategoria zagrożenia 1.A).

Celem pracy było opracowanie i walidacja czulej metody oznaczania chloroetenu w środowisku pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS).

Do oznaczenia chloroetenu zastosowano metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas.

Postanowiono opracować metodę zapewniającą oznaczalność na poziomie co najmniej 1/10 NDS. Dalsze rozważania możliwości oznaczania tej substancji w powietrzu oparto na wcześniej opracowanych metodach analitycznych.

Zastosowanie kolumny kapilarnej INNOVAX umożliwia selektywne oznaczenie chloroetenu w obecności: toluenu, acetonu oraz innych związków współwystępujących.

Odpowiedź detektora na analizowane stężenia chlorku winylu ma charakter liniowy ( $r^2 = 0,9972$ ) w zakresie stężeń  $1 \div 26 \mu\text{g/ml}$ , co odpowiada zakresowi  $0,20 \div 5,2 \text{ mg/m}^3$  ( $0,08 \div 2$  wartości NDS) dla próbki powietrza o objętości 5 l. Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi  $0,07 \mu\text{g/ml}$ . Opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482+A1:2016 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania chloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

## Summary

Chloroethene (vinyl chloride) is a large volume compound, which does not occur naturally in nature. It is obtained synthetically only. About 98% of all vinyl chloride production is used to produce polyvinyl chloride (PVC) and copolymers. Exposure to this compound occurs during the synthesis and polymerization, plastification and processing of polymers and copolymers. Vinyl chloride processing takes place in industries of plastics, footwear, rubber, pharmaceutical and other. In Poland, the total number of people exposed occupationally to this compound according to the data of the Chief Sanitary Inspectorate of 2015 is over 1300 people. Exposure of people to vinyl chloride can occur by inhalation, with water and food. Workers chronically exposed to high levels of vinyl chloride suffered from disease symptoms called vinyl chloride syndrome or disease, including headache and dizziness, blurred vision, fatigue, lack of appetite, nausea, insomnia, shortness of breath, stomach pain, pain in liver/spleen area. Clinical trials include rheumatoid changes of the skin, allergic dermatitis, acroosteolysis, peripheral polineuropathy, neurological disorders, and fibrosis of a liver, enlargement of spleen and liver, disturbances of porphyrins. Vinyl chloride has mutagenic/genotoxic properties. Vinyl chloride has been classified as a carcinogen by the International Agency for Research on Cancer, IARC (Group 1) and the European Union (Category 1.A).

The aim of this study was to develop and validate a sensitive method for determining concentrations of vinyl chloride in workplace air the range from 1/10 to 2 MAC values.

The study was performed using a gas chromatograph with mass spectrometry. The aim was to develop a method ensuring adequate determination of at least 1/10 NDS. Further considerations of the possibility of determining this substance in the air are based on previously developed analytical methods.

The use of the capillary INNOVAX column enables a selective determination of vinyl chloride in the presence of toluene, acetone and other co-existing compounds.

The detector's response to the analyzed chloroethene concentration was linear ( $r^2 = 0.9972$ ) in the concentration range  $1\text{--}26 \mu\text{g/ml}$ , which corresponded to the range of  $0.20\text{--}5.2 \text{ mg/m}^3$  ( $0.08\text{--}2$  MAC value) for the a 5-L air sample. The limit of quantification (LOQ) of this method is  $0.07 \mu\text{g/ml}$ . The developed method is precise, accurate and it meets the requirements of the European Standard No. PN-EN 482+A1: 2016 for procedures regarding the determination of chemical agents.

The developed method for determining vinyl chloride has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

## WPROWADZENIE

Chloroeten (chlorek winylu – CW) jest związkiem wielkotonazowym, niewystępującym naturalnie w przyrodzie. Otrzymuje się go wyłącznie na drodze syntezy chemicznej. W przemyśle stosuje się trzy zasadnicze metody syntezy chlorku winylu: chlorowodorowanie acetyleny chlorowodorem, zbilansowane chlorowanie mieszaniny etylenu i acetyleny oraz zbilansowane chlorowanie i oksychlorowanie etylenu. W ostatniej z metod powstający produkt przejściowy (1,2-dichloroetan) jest w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury poddawany pirolizie lub termicznemu krakingowi, w wyniku czego powstaje chloroeten (Żłobińska 2006). Światowa produkcja chlorku winylu przekracza 40 mln ton rocznie.

Narażenie zawodowe na ten związek występuje podczas syntezy i polimeryzacji, a także podczas plastyfikacji i przetwórstwa polimerów i kopolimerów. Przetwórstwo chlorku winylu ma miejsce w wielu branżach przemysłu: tworzyw sztucznych, obuwniczego, gumowego, farmaceutycznego i in. (Gromiec, Dobecki 1989). W Polsce ogólna liczba osób narażonych zawodowo na ten związek, zgodnie z danymi Głównego Inspektoratu Sanitarnego z 2015 r., to ponad 1 300 osób. Narażenie ludzi na chloroeten może zachodzić drogą inhalacyjną lub pokarmową. Główną drogą narażenia zawodowego jest narażenie inhalacyjne. Ponieważ próg wyczuwalności zapachu wielokrotnie przekracza wartość NDS, zapach substancji nie stanowi adekwatnego ostrzeżenia dla pracowników o panującym zagrożeniu (ICSC 2000). Wchłanianie chloroetenu przez drogi oddechowe jest bardzo szybkie, jednak zaraz po opuszczeniu strefy narażenia jego poziom we krwi gwałtownie spada. Dzieje się tak wskutek szybkiego metabolizmu i wydalania chloroetenu. Najwięcej wchłoniętego chloroetenu gromadzi się w wątrobie, gdzie zachodzi jego biotransformacja. Najbardziej reaktywnymi produktami przemiany tego związku są tlenek chloroetyleny i aldehyd chlorooctowy. Proces detoksykacji zachodzi w wątrobie i polega na sprzęganiu wymienionych produktów z glutationem. W wyniku dalszych przemian metabolicznych (sprzęgania z glutationem) powstają metabolity wydalane głównie z moczem.

U pracowników przewlekle narażonych na duże stężenia chloroetenu stwierdzono objawy chorobowe zwane zespołem lub chorobą chlorku winylu, w tym: ból i zawroty głowy, niewyraźne widzenie,

zmęczenie, brak apetytu, nudności, bezsenność, duszności, ból żołądka, ból w okolicy wątroby lub śledziony, objawy zespołu Raynauda (ból i mrowienie w kończynach górnych i dolnych, uczucie zimna w kończynach), (Laplanche i in. 1992), utrata libido i utrata masy ciała, a także kaszel, objawy neurologiczne, pieczenie skóry (Brinker i in. 2015). W badaniach klinicznych stwierdza się: zmiany rzekomotwardzinowe skóry, alergiczne zapalenie skóry, akroosteolizę, polineuropatie obwodowe, zaburzenia neurologiczne, jak również zwłóknienie wątroby, powiększenie śledziony i wątroby, zaburzenia przemiany porfiryn (ATSDR 2006). Chlorek winylu ma właściwości mutagenne/genotoksyczne. W badaniach epidemiologicznych wykazano zwiększoną częstość: aberracji chromosomowych, wymian chromatyd siostrzanych, występowania mikrojąder i uszkodzeń DNA w limfocytach krwi obwodowej pracowników narażonych na związek. Najczęściej skutki genotoksyczne obserwowano wśród operatorów reaktorów polimeryzacyjnych, którzy okresowo byli narażeni na bardzo duże stężenia omawianego związku.

Chloroeten został sklasyfikowany jako kancerogen przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem, IARC (grupa 1.) i Unię Europejską (kategoria zagrożenia 1.A), (IARC 2012). Uznano, że istnieją wystarczające dowody działania rakotwórczego chloroetenu na ludzi oraz na zwierzęta doświadczalne. Działanie rakotwórcze chlorku winylu ma podłoże genotoksyczne i wynika z powstawania reaktywnych metabolitów, głównie tlenku chloroetyleny i aldehydu chlorooctowego. Reagując z DNA, działają one mutagenie na komórki somatyczne, głównie komórki śródbłonna. W ten sposób odgrywają znaczącą rolę w etiologii naczyniakomięsaków – nowotworu złośliwego pochodzenia śródbłonkowego oraz innych nowotworów zarówno niezłośliwych, jak i złośliwych.

Istnieją doniesienia o działaniu związku na funkcje rozrodcze kobiet i mężczyzn oraz wadach wrodzonych ich potomstwa. Istniejące dane obarczone są błędami metodycznymi i nie stanowią jednoznacznych dowodów na działanie teratogenne i wpływ chloroetenu na rozrodczość u osób zawodowo narażonych na związek.

Proponowana w Polsce wartość NDS chloroetenu w powietrzu środowiska pracy wynosi 2,6 mg/m<sup>3</sup> (Pakulska 2017).

Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania chloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi

pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Aparatura analityczna

W badaniach użyto chromatografu gazowego z detektorem mas 5973 (GC/MS) oraz komorą nastrzykową typu *Split/Splitless*. Stosowano polarną kolumnę chromatograficzną typu INNOWAX o długości 60 m, o średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25  $\mu\text{m}$ . Kolumna ta zapewnia specyficzność oznaczania chloroetenu wobec rozpuszczalnika i substancji współwystępujących.

### Odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano: chloroeten (w postaci gazu), (Sigma Aldrich), aceton, toluen (JT Baker, USA), disiarczek węgla, trichloroeten (Sigma Aldrich), węgiel typu *Petroleum Charcoal* (SKC, USA), rurki szklane, aspiratory Pocket Pump typu: 210-1003MTX (SKC, USA), szkło laboratoryjne, mikrostrzykawki (Hamilton, USA).

### Założenia opracowanej metody

Chloroeten jest substancją bardzo lotną, ale trwałą w podwyższonych temperaturach, dlatego metoda chromatografii gazowej wydaje się najbardziej optymalną techniką jego oznaczania. Do oznaczania stężeń chloroetenu wykorzystuje się metody chromatograficzne (chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas), (*Benfenati* 1991; *Earls* i in. 2003; *Jordakova* i in. 2003). Rozważano zastosowanie detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID), jednakże z powodu niskiej wartości NDS oraz braku możliwości pobrania większej ilości powietrza (> 5 l) metoda ta okazała się niewystarczająco czuła. Dalsze rozważania możliwości oznaczania tej substancji w powietrzu oparto na wcześniej opracowanych metodach analitycznych dla bardzo lotnych substancji organicznych, przyjmując, że rozpuszczalnik będzie substancją o temperaturze wrzenia zdecydowanie wyższej niż eluowane substancje. Na podstawie wcześniejszych prac dotyczących oznaczania substancji lotnych w powietrzu założono,

że optymalną metodą poboru próbek będzie wykorzystanie do tego celu rurek wypełnionych węglem aktywnym i desorpcja analizowanego związku za pomocą roztworu acetonu w toluenie o ułamku objętościowym 20% (*Wesołowski* i in. 2013). Metoda zakłada pobieranie przynajmniej trzech próbek w ciągu zmiany roboczej ze strumieniem objętości około 2,5  $\text{dm}^3/\text{h}$ . Jako podstawę oznaczenia chromatograficznego przyjęto chromatografię gazową z zastosowaniem kolumny kapilarnej typu INNOWAX z zastosowaniem detektora mas. Próbkę powietrza do oznaczania chloroetenu należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie (PN-Z-04008-7:2002) wraz z jej późniejszą zmianą (PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004).

### Dobór warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdziału chromatograficznego dobierano tak, by uzyskać pik chloroetenu oddzielony od pików substancji współwystępujących, a także od pików rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano z zastosowaniem kolumny polarnej INNOWAX w następujących warunkach pracy chromatografu:

Parametry pracy kolumny INNOWAX:

- a) temperatura pieca chromatografu gazowego
  - czas izotermi początkowej 2 min
  - temperatura izotermi początkowej 50 °C
  - szybkość narostu temperatury I 5 °C/min
  - temperatura izotermi pośredniej 80 °C
  - czas izotermi pośredniej 0 min
  - szybkość narostu temperatury II 20 °C/min
  - izoterma końcowa 160 °C
  - czas izotermi końcowej 0,5 min.
- b) ciśnienie gazu nośnego (helu)
  - regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/sek.

Parametry dozownika typu *Split/Splitless*:

- objętość dozowanej cieczy 1  $\mu$ l
- temperatura 180 °C
- podział próbki (ang. *split*) 5: 1.

Parametry detektora masowego:

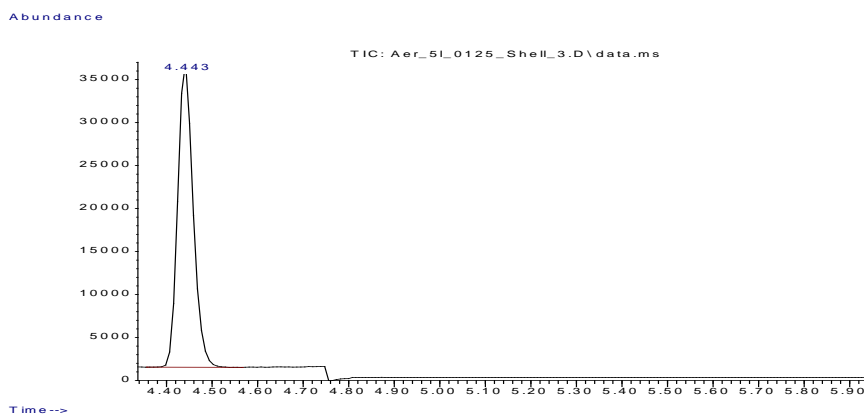
- temperatura grzejnika końca kolumny 170 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadрупolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji jonizacja elektronami EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM (ang. *Selected Ion Monitoring*)

- rejestrowane masy dla chloroetenu

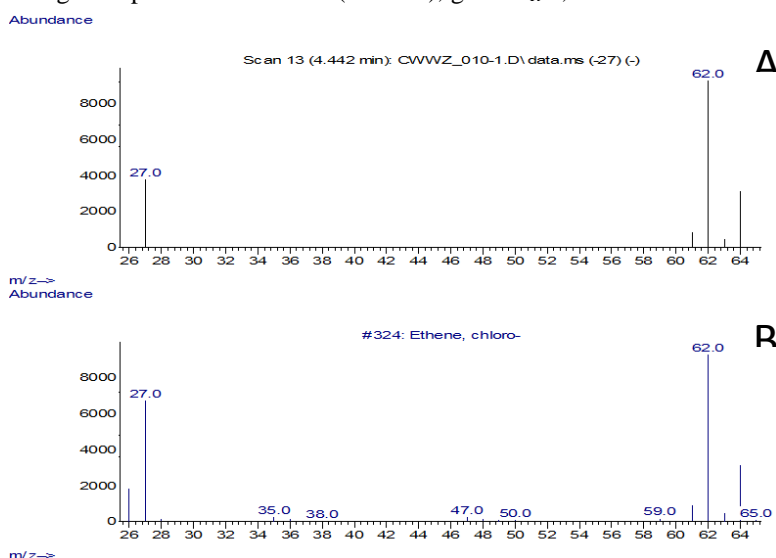
27,0; 61,0;  
64,0 j.m.a.

- napięcie powielacza jonów w trybie SIM *autotune* + 400V.

Na rysunku 1. przedstawiono chromatogram roztworu wzorcowego chloroetenu o stężeniu 12,5  $\mu$ g/ml, wykonany z zastosowaniem chromatografu gazowego ze spektrometrem mas (GC/MS), a na rysunku 2. widmo mas pików substancji  $t_R$  (czas retencji) 4,44 min oraz widmo mas chloroetenu z biblioteki widm Wiley7.



**Rys. 1.** Chromatogram roztworu wzorcowego chloroetenu o stężeniu 12,5  $\mu$ g/ml wykonany z zastosowaniem chromatografu gazowego ze spektrometrem mas (GC/MS), gdzie:  $t_R$  4,44 – chloroeten



**Rys. 2.** Widmo mas pików substancji o czasie retencji  $t_R$  4,44 min (A) oraz widmo mas chloroetenu z biblioteki widm Wiley7 (B)

### Sporządzanie krzywej wzorcowej

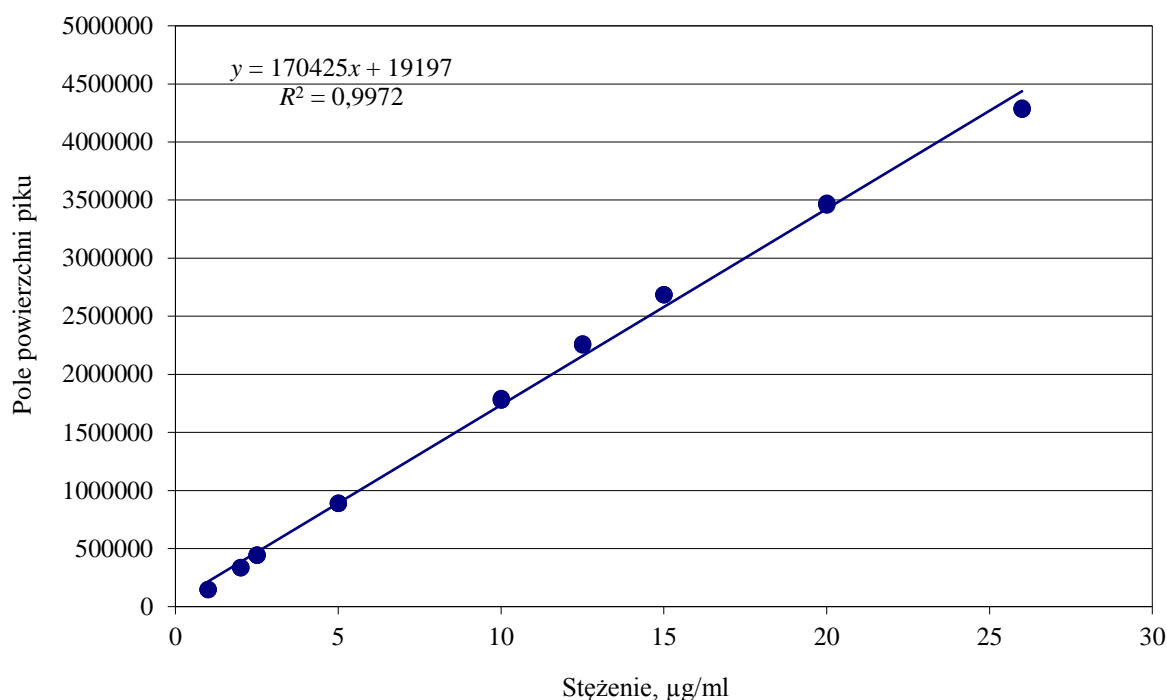
Biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi  $2,6 \text{ mg/m}^3$ , zakładając pobieranie próbki powietrza o objętości 5 l, desorpcję za pomocą 1 ml roztworu acetonu w toluenie o ułamku objętościowym 20% oraz przyjmując dolną granicę oznaczalności na poziomie minimum  $1/10$  NDS, najmniejsze stężenie oznaczanego wzorca powinno wynosić  $1,3 \text{ } \mu\text{g/ml}$ .

W celu określenia zakresu roboczego i liniowości metody sporządzono dziewięć roztworów chloroetenu w toluenie z dodatkiem acetonu (20%). Stężenie chlorku winylu w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 1; 2; 2,5; 5; 10; 12,5; 15; 20; 26  $\mu\text{g/ml}$ , co odpowiada stężeniom w powietrzu w zakresie  $0,20 \div 5,2 \text{ mg/m}^3$  dla objętości próbki powietrza 5 l. Roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Wykonano trzy serie wzorcowania. Wyniki kalibracji przedstawiono na rysunku 3.

Roztwory przygotowano w następujący sposób:

1. Do kolby miarowej o pojemności 10 ml dodano niewielką ilość roztworu acetonu w toluenie, następnie kolbę zważono, dodano około 100 mg chlorku winylu w postaci gazowej, zanurzając kapilarę w roztworze, ponownie zważono w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełniono zawartość kolby roztworem acetonu w toluenie do kreski. Uzyskano w ten sposób roztwór wzorcowy podstawowy (RWB) o stężeniu około  $10 \text{ mg/ml}$ .

2. Roztwór wzorcowy (RWB) rozcieńczono, otrzymując roztwór wzorcowy pośredni (RWP) o stężeniu  $0,5 \text{ mg/ml}$ . Do dziewięciu kolbek miarowych o objętości 1 ml odmierzone kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP): 2; 4; 5; 10; 20; 25; 30; 40 i  $52 \text{ } \mu\text{l}$ , następnie uzupełniono rozpuszczalnikiem do 1 ml. Uzyskano w ten sposób roztwory robocze w założonym zakresie oznaczania ilościowego.



Rys. 3. Krzywa wzorcowa chloroetenu w zakresie stężeń  $1 \div 26 \text{ } \mu\text{g/ml}$

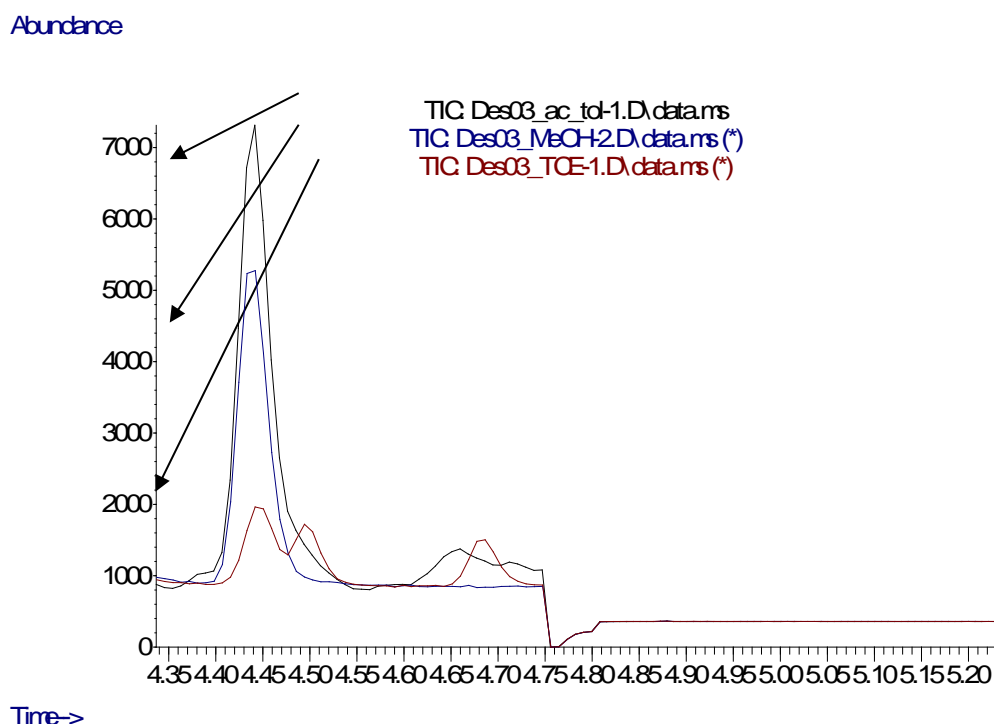
Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania detektora w funkcji stężenia chloroetenu mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności  $CV = 0,26\%$  świadczy

o dobrej powtarzalności analiz. Dolna granica badanego zakresu stężeń  $1 \text{ } \mu\text{g/ml}$  odpowiada stężeniu chlorku winylu w powietrzu  $0,20 \text{ mg/m}^3$ , czyli poniżej  $1/10$  proponowanej wartości NDS.

## Badanie desorpcji chloroetenu z węgla aktywnego

W celu określenia sposobu pobierania i analizy próbek przebadano kilka sorbentów (węgiel aktywny typu *Coconut Charcoal* oraz węgiel typu *Petroleum Charcoal*) oraz kilka rozpuszczalników do desorpcji (toluenu, 20-procentowy roztwór acetonu w toluenie, metanol, disiarczek węgla oraz trichloroetylen).

Duże współczynniki desorpcji (ponad 90%) otrzymano przy zastosowaniu jako adsorbentu węgla aktywnego typu *Petroleum Charcoal* oraz desorpcji roztworu acetonu w toluenie o ułamku objętościowym 20%. Znacznie mniejsze wartości współczynnika ekstrakcji stwierdzono dla pozostałych rozpuszczalników – metanolu lub trichloroetyleny (rys. 4.).



**Rys. 4.** Porównanie różnych rozpuszczalników do desorpcji (metanolu, trichloroetyleny, roztworu acetonu w toluenie o ułamku objętościowym 20%)

Badania wykonywano w następujący sposób: Do naczynka o pojemności 2 ml dodawano po 300 mg węgla aktywnego, a następnie za pomocą mikrostrzykawki dodawano po: 2; 10 i 25  $\mu$ l (trzykrotnie dla każdego stężenia) roztworu wzorcowego podstawowego (RWP) – aby po desorpcji za pomocą 1 ml rozpuszczalnika uzyskać stężenia odpowiednio: 1; 5 i 12,5  $\mu$ g/ml (0,1; 0,5; 1 NDS). Naczynka kapslowano i zamknięte pozostawiano na 2 godziny. Po

tym czasie wprowadzano do naczynka po 1 ml rozpuszczalnika i naczynka wytrząsano 15 min. Dalej postępowano jak z roztworami wzorcowymi. Wyniki oznaczeń serii analiz przedstawiono w tabeli 1. Wyznaczony współczynnik desorpcji chloru winyli z węgla aktywnego typu *Petroleum Charcoal*, za pomocą roztworu acetonu w toluenie o ułamku objętościowym 20%, wynosi 95,3%.

**Tabela 1.**  
Wyznaczanie współczynnika desorpcji chloroetenu

Numer serii	Naniesiona ilość chloroetenu na <i>Petroleum Charcoal</i> , µg			Średnia
	1	5	12,5	
Roztwory badane	powierzchnia pików			
I	113277	617200	1734942	
II	112760	621160	1745368	
III	114884	618590	1735647	
Średnia	113640	618983	1738652	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	1108	2009	5827	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	0,97	0,32	0,34	0,54
Roztwory porównawcze	powierzchnia pików			
I	119197	635233	1857473	
II	121589	633577	1860582	
III	118441	631150	1880896	
Średnia	119742	633320	1866317	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	1643	2054	12721	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	1,37	0,32	0,68	0,79
Wydajność desorpcji, %	94,9	97,7	93,2	95,3

### Wyznaczanie maksymalnej objętości próbki powietrza

Możliwość powstania strat chloroetenu podczas pobierania próbek badano, przepuszczając przez rurki zawierające w I sekcji 100 mg, a w II sekcji 50 mg – w przypadku węgla aktywnego typu *Coconut Charcoal* – oraz 300 mg w I sekcji i 100 mg w II sekcji – w przypadku węgla typu *Petroleum Charcoal*, na które naniesiono (do I sekcji) 2 µg chloroetenu i przepuszczono znane objętości powietrza

(ze strumieniem objętości 2,5 dm<sup>3</sup>/h). W badaniach wykazano, że mniejsze straty chloru winylu stwierdzono przy zastosowaniu węgla typu *Petroleum Charcoal*. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2. Pobranie założonej ilości powietrza (5 l) nie powoduje powstawania strat analitu większych niż 6%. Z tego względu zaleca się pobieranie próbek powietrza o objętości nie większej niż 5 l, co oznacza konieczność pobierania co najmniej trzech próbek w trakcie zmiany roboczej.

**Tabela 2.**  
Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na zatrzymanie a następnie wymycie pochłoniętego chloroetenu z sorbentu *Petroleum Charcoal*

Naniesiona ilość chloroetenu – 2 µg	Objętość przepuszczonego powietrza, dm <sup>3</sup>		
	0	2	5
	powierzchnie pików		
I	287872	284540	275299
II	273768	269709	267372
III	291149	292467	276352
IV	308580	283879	272778
Średnia	290342	282649	272950
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	14307	9468	4010
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	4,9	3,3	1,5
Wydajność desorpcji, %	100	97,4	94,0

### Badanie warunków przechowywania pobranych próbek

Trwałość próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym typu

*Petroleum Charcoal* w ilości: I sekcja 300 mg i II sekcja 100 mg, nanoszono (do I sekcji) roztwór chloroetenu w ilości 4 µl o stężeniu 0,5 mg/ml. Rurki umieszczano w zamrażarce (w temperaturze około -20 °C) i analizowano po: 2; 4 i 7 dniach przechowywania. Wyniki badań zestawiono



w tabeli 3. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że pobrane próbki powietrza należy przechowywać nie dłużej niż 4 dni, gdyż dłuższe przechowywanie powoduje stratę chloroetenu poniżej 80% (po 7 dniach).

**Tabela 3.**  
Badanie trwałości próbek chloroetenu przechowywanych w zamrażarce (w temperaturze -20 °C)

Numer serii	Czas przechowywania, doby			
	0	2	4	7
4 µl chloroetenu o stężeniu 0,5 mg/ml nanoszone na sorbent	powierzchnia pików			
I	319938	318140	284758	251017
II	324304	315566	285370	248510
III	319853	316179	287984	246615
Średnia	321365	316628	286037	248714
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	2546	1345	1713	2208
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	0,79	0,42	0,60	0,89
Roztwór porównawczy chloroetenu: 2 µg/ml	powierzchnia pików			
I	325248	315692	326464	324971
II	324587	324571	320045	321309
III	326578	297582	318891	319742
Średnia	325471	312615	321800	322007
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	1014	13755	4080	2684
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	0,31	4,40	1,27	0,83
Wydajność desorpcji, %	98,8	100,3	87,6	76,5

### Specyficzność i selektywność oznaczeń chloroetenu

Zastosowana do opracowania metody polarna kolumna INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 µm umożliwia rozdzielenie chloroetenu od rozpuszczalników (toluenu i acetonu) stosowanych do desorpcji. Substancje te opuszczają kolumnę analityczną za pikiem badanego związku. Dodatkowo, specyficzność oznaczeń zapewnia rejestrowanie sygnału za pomocą selektywnego monitorowania jonów. Wybrane jony z widma mas chloroetenu (27,0; 61,0; 64,0 j.m.a) nie występują w widmach substancji współwystępujących.

### Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej (PN-EN 482+A1:2016). Dzięki walidacji metody potwierdzono jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy metody 0,08 ÷ 2 wartości NDS
- współczynnik korelacji  $r^2 = 0,997$  (świadczy o liniowości wskazań detektora chromatografu gazowego w badanym zakresie stężeń)
- granica wykrywalności,  $X_{gw}$  0,02 µg/ml
- granica oznaczalności,  $X_{ozn}$  0,07 µg/ml
- całkowita precyzja badania,  $V_c$  5,01%
- całkowita niepewność metody 12,74%.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania miały na celu opracowanie czulej i selektywnej metody oznaczania chloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że najlepszą metodą oznaczania jest chromatografia gazowa ze spektrometrią mas w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM). Przedstawione wyniki upoważniają do postawienia następujących wniosków:

1. Wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia chloroetenu, w badanym zakresie stężeń, mają charakter liniowy.
2. Do pochłaniania par chloroetenu z powietrza stosowano węgiel aktywny typu *Petroleum Charcoal*.
3. Chloroeten jest desorbowany z węgla aktywnego typu *Petroleum Charcoal* za pomocą roztworu acetonu w toluenie, o ułamku objętościowym 20% z wydajnością wynoszącą 95,3%.
4. Pobrane na węgiel aktywny próbki powietrza można przechowywać w zamrażarce (w temperaturze około -20 °C) nie dłużej niż 4 dni.
5. Zalecana objętość próbki pobieranego powietrza wynosząca 5 dm<sup>3</sup> nie powinna być przekroczona, zatem metoda zakłada pobieranie przynajmniej trzech próbek powietrza ze strumieniem objętości około 2,5 dm<sup>3</sup>/h.

6. Metoda, w wersji przedstawionej w procedurze analitycznej, zamieszczonej w załączniku, umożliwia oznaczanie chloroetenu w powietrzu w stężeniach od 0,20 mg/m<sup>3</sup>, co odpowiada 0,07 proponowanej wartości NDS.
7. Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla chloroetenu wobec toluenu i acetonu. Dodatkowo specyficzność zapewnia rejestrowanie sygnału za pomocą selektywnego monitorowania jonów (SIM), gdyż wybrane jony z widma mas chorku winylu (27; 62, 64 Da) nie występują w widmach substancji współwystępujących.

Opracowana metoda oznaczania chloroetenu (chlorku winylu) może być stosowana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i stwarzanego przez ten związek ryzyka zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania chloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

## PIŚMIENNICTWO

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2006). Toxicological profile for vinyl chloride. Atlanta (GA), U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry [dostęp: 9.07.2017; <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=282&tid=51>].

Benfenati E., Natangelo M., Davoli E., Fanelli R. (1991). Migration of vinyl chloride into PVC-bottled drinking-water assessed by gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chem. Toxicol.* 29(2), 131–134.

Brinker K., Lumia M., Markiewicz K.V., Duncan M.A., Dowell C., Rey A., Wilken J., Shumate A., Taylor J., Funk R. (2015). Assessment of Emergency Responders After a Vinyl Chloride Release from a Train Derailment – New Jersey, 2012. *Morbidity and Mortality Weekly Report* 63(53), 1233–1237.

Earls A.O., Axford I.P., Braybrook J.H. (2003). Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl

chloride toys and childcare articles. *Journal of Chromatography A* 983, Issues 1-2, 237–246.

Gromiec J.P., Dobecki M. (1989). Narażenie na chlorek winylu w polskim przemyśle. *Med. Pr.* 40(6), 369–375.

IARC (2012). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 100F. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 451–478 [dostęp: 9.07.2017; <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-31.pdf>].

ICSC (2000). ICSC database: International Chemical Safety Cards – ILO [dostęp: 9.07.2017; [http://www.ilo.org/safework/info/publications/WCMS\\_324863/lang--en/index.htm](http://www.ilo.org/safework/info/publications/WCMS_324863/lang--en/index.htm)].

Jordakova I., Dobias J., Voldrich M., Poustka J. (2003). Determination of vinyl chloride monomer in food contact materials by solid phase microextraction

coupled with gas chromatography/mass spectrometry. Czech Journal of Food Sciences 21, 13–17.

*Laplanche A., Clavel-Chapelon F., Contassot J.C., Lanouzière C., The French VCM Group (1992).* Exposure to vinyl chloride monomer: results of a cohort study after a seven year follow up. Br. J. Ind. Med. 49, 134–137.

*Pakulska D. (2017).* Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego – chloroeten (chlorek winylu). Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych i Pyłowych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN [<http://pracodawcy.pl/wp-content/uploads/2018/03/Chloroeten.pdf>].

PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

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

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

*Wesołowski W., Kucharska M., Gromiec J. (2013).* Oznaczanie bromoetanu w powietrzu środowiska pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją MAS. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 1(75), 101–112.

*Żłobińska U. (2006).* Wytwarzanie chlorku winylu i rozpuszczalników chloroorganicznych. Radom, Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy [[http://informatyka.2ap.pl/ftp/tech\\_chem/technik.technologie.chemicznej\\_311\[31\]\\_z4.06\\_u.pdf](http://informatyka.2ap.pl/ftp/tech_chem/technik.technologie.chemicznej_311[31]_z4.06_u.pdf)].



## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA CHLOROETENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres procedury

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń chloroetenu w powietrzu na stanowiskach pracy.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji jak chloroeten.

Najmniejsze stężenie chloroetenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,20 mg/m<sup>3</sup> powietrza.

### 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 chloroetenu na węglu aktywnym, desorpcji roztworem acetonu w toluenie i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

### 4. Wytyczne ogólne

#### 4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, 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 z użyciem rękawic gumowych i odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

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. Chloroeten

5.2. Roztwór acetonu w toluenie o ułamku objętościowym 20%

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy chloroetenu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml dodać roztwór acetonu w toluenie (wg punktu 5.2.) do około połowy objętości, zważyć. Następnie dodać, zanurzając kapilarę w roztworze, około 100 mg chloroetenu wg punktu 5.1., ponownie zważyć, uzupełnić roztworem acetonu w toluenie wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć dokładne stężenie chloroetenu w roztworze. Należy go przechowywać w zamrażarce nie dłużej niż 4 dni.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni

Roztwór wzorcowy podstawowy (RWB) rozcieńczono, otrzymując roztwór wzorcowy pośredni (RWP) o stężeniu 0,5 mg/ml.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze chloroetenu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziewięciu kolbek miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu pośredniego (RWP) wg punktu 5.5, w mikrolitrach: 2; 4; 5; 10; 20; 25; 30; 40; 52. Następnie uzupełnić roztworem acetonu w toluenie o ułamku objętościowym 20%, wg punktu 5.2., do 1 ml, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość chloroetenu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio: 1; 2; 2,5; 5; 10; 12,5; 15; 20; 26 µg/ml, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 5 dm<sup>3</sup> i ekstrakcji 1 ml rozpuszczalnika odpowiada stężeniom 0,20 ÷ 5,2 mg/m<sup>3</sup>.

Roztwory wzorcowe robocze przygotowane wg punktu 5.5. i 5.6. są nietrwałe i dlatego należy je

przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

#### 5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny typu *Petroleum Charcoal*.

### 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

#### 6.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas

Stosować chromatograf gazowy ze spektrometrem mas, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputerem.

#### 6.2. Kolby

Stosować kolby miarowe o pojemności 1 i 10 ml.

#### 6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział chloroetenu od: acetonu, toluenu oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. polarną kolumnę (glikol polietylenowy jako faza stacjonarna kolumny) o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25  $\mu\text{m}$ .

#### 6.4. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki szklane do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 10 ÷ 1000.

#### 6.5. Naczynka

Stosować szczelnie zamykane naczynka o pojemności 2 ml.

#### 6.6. Pompa ssąca

Pompę ssącą stosować umożliwiając pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

#### 6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane, o długości około 100 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego.

### 7. Przygotowanie próbników do pobierania próbek powietrza

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna, wsypać 100 mg sorbentu wg punktu 5.7., umieścić na nim przegródkę, wsypać 300 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających, dostępnych w handlu.

### 8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza, przez rurkę pochłaniającą przygotowaną wg punktu 7., przepuścić do 5 dm<sup>3</sup> badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 2,5 dm<sup>3</sup>/h. Trwałość próbek przechowywanych w zamrażarce wynosi 4 dni.

### 9. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielenie chloroetenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.3. przykładowe warunki oznaczania są następujące:

- a) temperatura pieca chromatografu
  - czas izotermy początkowej 2 min
  - temperatura izotermy początkowej 50 °C
  - szybkość narostu temperatury I 5 °C/min
  - temperatura izotermy pośredniej 80 °C
  - czas izotermy pośredniej 0 min
  - szybkość narostu temperatury II 20 °C/min
  - izoterma końcowa 160 °C
  - czas izotermy końcowej 0,5 min.
- b) ciśnienie gazu nośnego (helu)
  - regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/sek.

Parametry dozownika typu *Split/Splitless*:

- objętość dozowanej cieczy 1  $\mu\text{l}$
- temperatura programowana 180 °C
- podział próbki (ang. *split*) 5: 1.

Parametry spektrometra mas:

- temperatura grzejnika końca kolumny 170 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- rejestrowane masy dla chloroetenu 27,0; 61,0; 64,0 j.m.a.
- napięcie powielacza jonów w trybie SIM *autotune* + 400V.

## 10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1  $\mu$ l roztworów wzorcowych roboczych chloroetenu wg punktu 5.6. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość chloroetenu w mikrogramach, 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 z rurki pochłaniającej do naczynek do desorpcji wg punktu 6.5. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.4. po 1 ml roztworu acetonu w toluenie wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, intensywnie wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1  $\mu$ l roztworu znad węgla i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików chloroetenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość chloroetenu w 1 ml badanego roztworu.

## 12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 300 mg sorbentu wg punktu 5.7. i następnie dodać mikrostrzykawką następujące objętości roztworu RWP chloroetenu (wg punktu 5.5.): 2; 10 i 25  $\mu$ l (co przy pobraniu próbki powietrza o objętości 5 dm<sup>3</sup> odpowiada około: 0,1; 0,5 i 1 NDS). Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 2 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie wprowadzić do naczynek roztwór acetonu w toluenie wg punktu 5.2., uzupełniając zawartość do 1 ml, i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować

także próbkę kontrolną zawierającą 300 mg sorbentu i 1 ml roztworu acetonu w toluenie wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych, na każdym poziomie stężeń, przygotowanych przez wprowadzenie tej samej ilości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP), wg punktu 5.5., do naczynek, uzupełniając ich zawartość acetonem w toluenie, wg punktu 5.2., do 1 ml. Współczynnik desorpcji chloroetenu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $P_a$  – średnia powierzchnia pików chloroetenu z chromatogramów roztworu po desorpcji, wg wskazań integratora,
- $P_o$  – średnia powierzchnia pików o czasie retencji chloroetenu z chromatogramów roztworu kontrolnego, wg wskazań integratora,
- $P_p$  – średnia powierzchnia pików chloroetenu z chromatogramów roztworów porównawczych, wg wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji chloroetenu ( $d$ ), 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 chloroetenu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w mg/m<sup>3</sup> na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $m_1$  – masa chloroetenu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- $m_2$  – masa chloroetenu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- $\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego zgodnie z punktem 10.