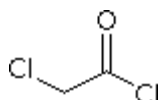


mgr EWA KOZIEL
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Chlorek chloroacetylu – metoda oznaczania

Numer CAS: 79-04-9



Słowa kluczowe: chlorek chloroacetylu, metoda analityczna, metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: chloroacetyl chloride, determination method, workplace air, HPLC analysis.

Metoda polega na adsorpcji par chlorku chloroacetylu na żywicę XAD-7 z naniesioną 1-(2-pirydylo)piperazyną, desorpcji acetonitrylem otrzymanej pochodnej chlorku chloroacetylu i analizie otrzymanego roztworu metodą chromatografii cieczowej.

Oznaczalność metody wynosi 0,02 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Chlorek chloroacetylu jest bezbarwną lub żółtawą cieczą o ostrym, gryzącym zapachu. Otrzymywany jest w reakcjach kwasu chlorooctowego z takimi czynnikami chlorującymi, jak: chlorek benzylu, oksychlorek fosforowy, trichlorek fosforowy i chlorek siarczyny. Powstaje również w reakcjach chlorowania ketonów i oksydacji 1,1-dichloroetenu.

Chlorek chloroacetylu jest stosowany głównie jako półprodukt do produkcji chloroacetofenonu. W przemyśle farmaceutycznym stosuje się go do produkcji diazepamu i adrenaliny. Stosowany jest również jako lakrymator i do produkcji herbicydów chloroacetamidowych m.in. alachloru.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia chlorek chloroacetylu jest sklasyfikowany jako substancja toksyczna żrąca i niebezpieczna dla środowiska, stwarzająca poważne zagrożenie w następstwie długotrwałego narażenia. Do organizmu wchłania się głównie przez drogi oddechowe i pokarmowe oraz skórę. Związek ten może działać drażniąco na błony śluzowe oczu, górnych dróg oddechowych i skórę. Narażenie na związek o dużym stężeniu może powodować bardzo silne podrażnienia błon śluzowych oczu oraz układu oddechowego. Skut-

ki ostrego narażenia obejmują rumień i oparzenia chemiczne skóry oraz podrażnienia oczu, objawiające się łzawieniem i bolesnym pieczeniem, a ze strony układu oddechowego – dusznością, sinicą, kaszlem, a także zaburzeniami żołądkowo-jelitowymi.

Wartości normatywne chlorku chloroacetylu podane w rozporządzeniu ministra gospodarki i pracy z dnia 10 października 2005 r. zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. wynoszą: NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) – 0,2 mg/m³ i NDSCh (najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe) – 0,6 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości chlorku chloroacetylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fluorescencyjnym.

Najmniejsze stężenie chlorku chloroacetylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,02 mg/m³.

2. Norma powołana

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 chlorku chloroacetylu na żywicę XAD-7 z naniesioną 1-(2-pirydylo)piperazyną desorpcji acetonitrylem otrzymanej pochodnej chlorku chloroacetylu 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 toksycznymi

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. Chlorek chloroacetylu

Stosować chlorek chloroacetylu wg punktu 4.1.

5.2. 1-(2-pirydylo)piperazyna

Stosować 1-(2-pirydylo)piperazynę wg punktu 4.1.

5.3. Octan amonu

Stosować roztwór wodny 0,02 M.

5.4. Acetonitryl

Stosować acetonitryl wg punktu 4.1.

5.5. Woda czysta do analizy

5.6. Roztwór 1-(2-pirydylo)piperazyny w acetonitrylu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 100 ml należy odważyć 200 mg 1-(2-pirydylo)piperazyny wg punktu 5.2., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie 1-(2-pirydylo)piperazyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 2 mg/ml.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 50 ml należy odważyć około 15 mg chlorku chloroacetylu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.6. i dokładnie wymieszać. Stężenie chlorku chloroacetylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,3 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml odmierzyć 0,25 ml roztworu podstawowego wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie chlorku chloroacetylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 3 µg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze

Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,2; 0,5; 1; 2, 4 i 6 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8., uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.4. i wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość chlorku chloroacetylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

5.10. Roztwór do wyznaczenia współczynnika odzysku

Do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml odważyć około 12 mg chlorku chloroacetylu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie chlorku chloroacetylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,24 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktów 5.6., 5.7. i 5.10. szczelnie zamknięte i przechowywane w chłodziarce są trwałe 3 dni. Roztwory przygotowane wg punktów 5.8. i 5.9. należy przygotowywać bezpośrednio przed analizą.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem fluorescencyjnym, elektronicznym integratorem oraz pętlą dozowniczą o pojemności 20 µl.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą oznaczenie chlorku chloroacetylu, np.: kolumnę stalową LiChrospher 100 CN o długości 25 cm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i uziarnieniu 5 µm z prekolumną.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 25 i 2500 µl.

6.4. Naczynka do desorpcji

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

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione dwiema (40 i 80 mg) warstwami żywicy XAD-7 rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym oraz z naniesioną 1-(2-pirydylo)piperazyną. Każdą używaną partię rurek należy zbadać zgodnie z rozdziałem 11., ustalając współczynnik odzysku dla chlorku chloroacetylu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.6., należy przepuścić 6 l badanego powietrza ze stałym, nie większym niż 1 l/h, strumieniem objętości. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe 3 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać oznaczenie pochodnej chlorku chloroacetylu na poziomie odpowiadającym 1/10 wartości NDS chlorku chloroacetylu. W wypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- przepływ fazy ruchomej 1,0 ml/min
- temperatura kolumny 25 °C
- długość fali analitycznej detektora fluorescencyjnego: 254 nm (wzbudzenie)
370 nm (emisja)
- dozowanie próbki (autosampler) 20 µl
- faza ruchoma o składzie programowanym (tab. 1).

Tabela 1.

Faza ruchoma o składzie programowanym

Czas, min	Acetonitryl	0,02 M roztwór octanu amonu w wodzie
0,0	5	95
9,0	20	80
12,0	20	80
13,0	5	95
14,0	5	95

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 20 μl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. 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 chloroacetylu w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików pochodnej chloroacetylu.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. i dodać za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.3. po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.4., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie wprowadzić do pętli dozowniczej chromatografu badaną próbkę i wykonać analizę chromatograficzną w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg rozdziału 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików pochodnej chlorku chloroacetylu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Zawartość chlorku chloroacetylu w próbce odczytać z krzywej wzorcowej.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku chlorku chloroacetylu

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. przesypać z rurek pochłaniających wg punktu 6.6. dłuższą warstwę sorbentu. Następnie dodać po 5 μl roztworu do wyznaczenia współczynnika odzysku wg punktu 5.10. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko sorbent. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.4. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczenie badanej substancji w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.4. po 5 μl roztworu do desorpcji wg punktu 5.10. i 5 μl roztworu 1-(2-pirydylo)piperazyny wg punktu 5.6. Oznaczenie badanej substancji wykonać według rozdziału 10. Odczytać z krzywej wzorcowej zawartość chlorku chloroacetylu w roztworach znad sorbentu i obliczyć współczynnik odzysku (k) na podstawie wzoru:

$$k = \frac{m - m_o}{m_p},$$

w którym:

- m – masa chlorku chloroacetylu w roztworach po desorpcji, w mikrogramach
- m_o – masa chlorku chloroacetylu w próbce kontrolnej, w mikrogramach
- m_p – masa chlorku chloroacetylu wprowadzona na sorbent, w mikrogramach.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla chlorku chloroacetylu (\bar{k}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (k).

Współczynnik odzysku należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii sorbentu.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia chlorku chloroacetylu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{2(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{k}},$$

w którym:

- m_1 – masa chlorku chloroacetylu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa chlorku chloroacetylu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{k} – średnia wartość stopnia odzysku wyznaczona wg rozdziału 11.
- 2 – ilość rozpuszczalnika użytego do desorpcji.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczerw Gynkotek z detektorem fluorescencyjnym i kolumną LiChrospher 100 CN, wyposażony w autosampler oraz komputer.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności: $x_{gw} = 0,004 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $x_{ozn} = 0,013 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji: $R = 0,9999$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 6,38\%$
- niepewność całkowita metody: 32,08%.

EWA KOZIEŁ

Chloroacetyl chloride – determination method

Abstract

The method is based on the chemisorption of chloroacetyl chloride on XAD-7 coated with 1-(2-pyridyl)piperazine, desorption of chloroacetyl chloride and 1-(2-pyridyl)piperazine derivative with acetonitrile and its determination in the obtained solution by high performance liquid chromatography.

The determination limit of the method is 0,02 mg/m³.