

Trichlorek fosforu

– metoda oznaczania

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

Numer CAS: 7719-12-2

Słowa kluczowe: trichlorek fosforu, metoda oznaczania, spektrofotometria absorpcyjna, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: phosphorus trichloride, determination method, absorption spectrophotometry, workplace air.

Streszczenie

Metodę stosuje się do oznaczania trichlorku fosforu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez płuczkę ze szkłem spiekany zawierającą wodę. Oznaczanie pochłoniętego w wodzie trichlorku fosforu polega na hydrolizie substancji do kwasu fosforowego(III), utlenieniu go bromem do kwasu ortofosforowego i wytworzeniu błękitu fosforomolibdenowego z użyciem molibdenianu amonu i kwasu askorbinowego. Otrzymane w wyniku reakcji

niebieskie zabarwienie badanego roztworu jest podstawą oznaczania spektrofotometrycznego w świetle widzialnym (długość fali 825 nm). W celu wyeliminowania wpływu obecności pentachlorku fosforu w badanym powietrzu wykonuje się też oznaczanie tej substancji w roztworze z płuczki, ale bez dodawania roztworu bromu. Stężenie trichlorku fosforu oblicza się jako różnicę stężeń obu substancji w jednej i drugiej porcji badanego roztworu. Oznaczalność metody wynosi około 0,1 mg/m³.

Summary

This method is used for determining phosphorus trichloride in the workplace air. This method is based on stopping phosphorus trichloride in a water solution, creating a blue complex in a reac-

tion with ammonium molybdate and ascorbic acid, and determining the compound with spectrophotometry in a visible region. The determination limit of this method is about 0.1 mg/m³

UWAGI WSTĘPNE

Trichlorek fosforu (PCl_3) jest dymiącą, bezbarwną cieczą o ostrym, drażniącym zapachu, bardzo toksyczną i żrącą. Masa cząsteczkowa substancji wynosi 137,33 g/mol, temperatura substancji – 76,1 °C, a jej gęstość – 1,574 g/ml. W wodzie trichlorek fosforu ulega hydrolizie do kwasu fosforowego. Reakcja z wodą przebiega gwałtownie, uwalniają się wtedy żrące, toksyczne gazy, np. chlorowódor.

Wchłania się do organizmu głównie w układzie oddechowym. Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, stwarzając poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia. Powoduje poważne oparzenia.

Światowa produkcja trichloru fosforu prze-

kracza 1,3 miliona ton/rok. Substancja jest stosowana w syntezie chemicznej do otrzymywania organicznych pochodnych fosforu (np. estrów i amidów) na 3. stopniu utlenienia. Trichlorek fosforu jest prekursorem w produkcji takich związków, jak: pentachlorek fosforu, tlenochlorek fosforu czy chlorek tiofosforu.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) trichloru fosforu wynosi 1 mg/m³, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 2 mg/m³.

Przedstawiona metoda stanowi nowelizację metody oznaczania trichloru fosforu podanej w normie PN-91/Z-04073.03.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania

Metodę podaną w procedurze stosuje się do oznaczania trichloru fosforu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem spektrofotometrii absorpcyjnej w widzialnym zakresie światła, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie substancji, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi około 0,1 mg/m³.

2. Normy powołane

PN-69/C-13048 „Szklany sprzęt laboratoryjny. Płuczki bełkotkowe ze szkłem spiekany”.

PN-Z-04008-07 „Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

3. Zasada metody

Oznaczanie polega na pochłonięciu trichloru fosforu obecnego w badanym powietrzu w wodzie, gdzie następuje hydroliza do kwasu fosforowego(III), utlenieniu go bromem do kwasu

ortofosforowego i wytworzeniu błękitu fosfomolibdenowego przez działanie molibdenianem amonu i kwasem askorbinowym. Otrzymane w wyniku reakcji niebieskie zabarwienie roztworu jest podstawą oznaczania spektrofotometrycznego przy długości fali 825 nm.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę destylowaną, zwaną wodą w dalszej części procedury.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy odważać z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności z substancjami chemicznymi należy wykonywać w odzieży ochronnej i pod sprawą działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przeka-

zywać do unieszkodliwienia uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Brom

Stosować roztwór nasycony bromu (woda bromowa). Zawartość bromu w przechowywanym roztworze należy sprawdzać w następujący sposób: do 5 ml roztworu bromu dodawać kroplami roztwór kwasu askorbinowego wg punktu 5.2. aż do odbarwienia próbki. Jeśli zużyta objętość roztworu kwasu askorbinowego jest mniejsza niż 0,5 ml, należy przygotować świeżą wodę bromową.

5.2. Kwas askorbinowy

Stosować roztwór kwasu askorbinowego o stężeniu 0,02 g/ml.

5.3. Molibdenian amonu

Stosować roztwór molibdenianu amonu $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ przygotowany w następujący sposób: rozpuścić 1 g substancji w 10 ml wody i dodać 50 ml roztworu kwasu siarkowego, w proporcjach objętościowych 1: 4.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy trichlorku fosforu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odważyć 0,1389 g fosforanu jednopotasowego (KH_2PO_4), następnie uzupełnić zawartość kolby do kreski wodą. Po rozpuszczeniu się substancji zawartość kolby dokładnie wymieszać. Otrzymany roztwór odpowiada 1 mg kwasu fosforowego, co jest równoważne 1,40 mg trichlorku fosforu w 1 ml. Trwałość roztworu wynosi dwa tygodnie.

5.5. Roztwór wzorcowy roboczy trichlorku fosforu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., zawartość kolby uzupełnić do kreski wodą i wymieszać; 1 ml roztworu odpowiada 0,01 mg kwasu fosforowego, co jest równoważne 0,014 mg trichlorku fosforu. Trwałość roztworu wynosi trzy dni.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Płuczki

Stosować duże płuczki bełkotkowe za szkłem spiekany, zgodnie z zasadami zawartymi w normie PN-69/C-13048.

6.2. Pompa ssąca

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

6.3. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do pomiarów absorpcji w zakresie światła widzialnego, wyposażony w kuwety o grubości warstwy absorbującej 10 mm.

7. Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07.

W miejscu pobierania próbki przez płuczkę wg punktu 6.1. zawierającą 20 ml wody przepuścić do 120 l powietrza, ze strumieniem objętości do 0,5 l/min. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość do 48 h.

8. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kalibrowanych probówek odmierzyć kolejno w mililitrach: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 i 4,0 roztworu wzorcowego roboczego wg punktu 5.5., co odpowiada zawartości w miligramach: 0,002; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030 i 0,040 kwasu fosforowego. Zawartość każdej probówki dopełnić wodą do 5 ml. W siódmej probówce przygotować roztwór kontrolny w następujący sposób: odmierzyć 5 ml wody i 0,5 ml roztworu bromu wg punktu 5.1., następnie dodawać kroplami roztwór kwasu askorbinowego wg punktu 5.2., aż do odbarwienia roztworu i dodać dodatkowo 1 kroplę nadmiaru. Odczytać zużyta objętość roztworu

kwasu askorbinowego. Do probówek zawierających roztwory wzorcowe dodać po 0,5 ml roztworu bromu wg punktu 5.1. i roztwór kwasu askorbinowego wg punktu 5.2., w ilości takiej samej jak ustalono dla roztworu kontrolnego. Zawartość każdej probówki dokładnie wymieszać.

W przypadku niepełnego odbarwienia któregośkolwiek roztworu wzorcowego należy dodać potrzebną do jego odbarwienia ilość roztworu kwasu askorbinowego. Taką samą ilość roztworu kwasu askorbinowego dodać do pozostałych roztworów wzorcowych. Zawartość wszystkich probówek uzupełnić wodą do 6,5 ml. Do każdej probówki dodać po 1,0 ml roztworu molibdenianu amonu wg punktu 5.3. i po 0,2 ml roztworu kwasu askorbinowego wg punktu 5.2., wymieszać całość i umieścić probówki we wrzącej łaźni wodnej na 10 min. Po tym czasie wyjąć probówki z łaźni i pozostawić do ostygnięcia.

Zmierzyć absorbancję kolejnych roztworów wzorcowych przy długości fali 825 nm, stosując jako odnośnik roztwór kontrolny. Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi rzędnych zawartości kwasu fosforowego w poszczególnych roztworach wzorcowych, a na osi odciętych – odpowiadające im wartości absorbancji. Roztwory wzorcowe nie zmieniają barwy przez 24 h.

9. Wykonanie oznaczania

Do dwóch probówek odmierzyć po 5 ml roztworu z płuczki.

Pierwsza probówka: dodać 1,5 ml wody, 1 ml roztworu molibdenianu amonu wg punktu 5.3. i 0,2 ml roztworu kwasu askorbinowego wg

punktu 5.2., całość wymieszać i wstawić probówkę do wrzącej łaźni wodnej na 10 min.

Przygotować próbkę kontrolną, dodając te same odczynniki do 6,5 ml wody. Wykonać pomiar absorbancji w taki sam sposób jak podano w punkcie 8. i odczytać zawartość kwasu fosforowego z krzywej wzorcowej. Odpowiada ona zawartości związków fosforu(V) w badanej próbce.

Druga probówka: dodać 0,5 ml roztworu bromu wg punktu 5.1. i tak postępować jak przy sporządzaniu skali wzorców wg punktu 8. Odczytać zawartość kwasu fosforowego z krzywej wzorcowej. Odpowiada ona sumie związków fosforu(III) i fosforu(V) w badanej próbce.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie trichlorku fosforu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{20 \cdot (m_2 + m_1) \cdot 1000}{V \cdot V_1} \cdot 1,4,$$

w którym:

m_2 – zawartość kwasu fosforowego w próbce oznaczona w roztworze w drugiej probówce, w miligramach,

m_1 – zawartość kwasu fosforowego w próbce oznaczona w roztworze w pierwszej probówce, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

V_1 – objętość roztworu z płuczki pobrana do probówki, w mililitrach,

20 – całkowita objętość roztworu w płuczce, w mililitrach,

1,4 – współczynnik przeliczeniowy kwasu fosforowego na trichlorek fosforu.

DANE WALIDACYJNE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru Helios β firmy Thermo Spectronic wyposażonego w kuwety o grubości warstwy absorbującej 10 mm.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres oznaczania trichlorku fosforu w roztworze próbki 0,002 ÷ 0,040 mg
 – granica oznaczania ilościowego 0,001 mg
 – współczynnik korelacji

| | | | |
|----------------------------|--------|------------------------|--------|
| charakteryzujący liniowość | | metody | 6,8% |
| krzywej wzorcowej, r | 0,9984 | – niepewność całkowita | |
| – całkowita precyzja | | metody | 13,6%. |