

mgr BARBARA ROMANOWICZ
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
00-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

Bromochlorometan – metoda oznaczania

CH₂BrCl

Numer CAS: 74-97-5

Słowa kluczowe: bromochlorometan, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: bromochloromethane, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par bromochlorometanu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji par bromochlorometanu na węglu aktywnym, desorpcji substancji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 100 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Bromochlorometan (chlorobromometan, bromek chlorometylu, monochloromonobromometan, chlorobromek metylu, Halon 1011, Fluorocarbon 1011 i Mil-B-4394-B) jest bezbarwną lub lekkożółtą cieczą, o słodkawym, podobnym do chloroformu, zapachu. Otrzymywany jest głównie w procesie bromowania dichlorometanu w obecności katalizatora glinowego. Słabo rozpuszcza się w wodzie (0,9 g/100 g w temperaturze 20 °C); dobrze rozpuszcza się w alkoholach, eterach i większości rozpuszczalników organicznych.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne bromochlorometanu:

– masa cząsteczkowa	129,39
– temperatura wrzenia	68 ÷ 69 °C
– temperatura topnienia	– 88 °C
– próg zapachu	2100 mg/m ³

– gęstość względna (w temp. 20 °C, woda = 1)	1,935
– gęstość względna par (powietrze = 1)	4,46
– stężenie w nasyconym powietrzu (w temp. 25 °C)	21 %
– gęstość względna nasyconego powietrza (powietrze = 1)	1,72
– prężność par:	
• w temp. 20 °C	15,6 kPa
• w temp. 25 °C	20,7 ÷ 21,3 kPa
– współczynniki przeliczeniowe	1 ppm = 5,3 mg/m ³ ; 1 mg/m ³ = 0,189 ppm.

Bromochlorometan jest stosowany przede wszystkim jako ciekły środek gaśniczy (gaśnice halonowe), występuje również jako produkt pośredni w niektórych syntezach chemicznych. Ze względu na zastosowanie bromochlorometanu mogą wystąpić dwa typy narażenia na ten związek: ostre – podczas używania go jako środka gaśniczego oraz chroniczne – przy produkcji i konfekcjonowaniu.

Obowiązujące w Polsce wartości normatywów higienicznych dla bromochlorometanu wynoszą: najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) – 1000 mg/m³, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) – 1300 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par bromochlorometanu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie bromochlorometanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 100 mg/m³.

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 bromochlorometanu na węglu aktywnym, desorpcji substancji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy 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 disiarczkiem węgla i innymi substancjami toksycznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Bromochlorometan

Stosować wg rozdziału 4.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować wg rozdziału 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel lub argon jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora, o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy bromochlorometanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać około 260 μ l (około 500 mg) bromochlorometanu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski disiarczkiem węgla i wymieszać. Obliczyć zawartość bromochlorometanu w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w chłodziarce, szczelnie zamknięty, zachowuje trwałość przez 10 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze bromochlorometanu

Do siedmiu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć, w mikrolitrach: 10; 20; 40; 70; 100; 150 i 200 roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4.; dopełnić disiarczkiem węgla do 1 ml i wymieszać. Zawartości bromochlorometanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą, w mikrogramach: 500; 1000; 2000; 3500; 5000; 7500 i 10000.

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktu 5.5. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

5.6. Węgiel do chromatografii

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,7 \div 1,0$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze około 200 °C. Używaną partię węgla należy zbadać chromatograficznie czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji bromochlorometanu wg rozdziału 12.

5.7. Włókno szklane

Włókno szklane należy pociąć na kawałki o długości około 0,5 cm, dwukrotnie przemyć etanolem i wysuszyć. 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 wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział bromochlorometanu od innych współwystępujących w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną z niepolarną fazą stacjonarną (5%-phenyl)-methylsilicone, o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 2,65 μ m.

6.3. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy, o pojemności, w mikrolitrach: 10; 100 i 1000.

6.5. Pompa

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

6.6. Naczynka szklane

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającą pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 100 mg węgla aktywnego oraz 1 ml disiarczku węgla.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm, z przewężeniem w jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, polichlorku winylu, przygotowane wg rozdziału 7. lub rurki równoważne dostępne w handlu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. od strony przewężenia umieścić przegródkę z włókna szklanego wg punktu 5.7., wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg węgla aktywnego rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym wg punktu 5.7. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć kapturkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-07:2002. W miejscu pobierania próbek zdjąć kapturki z rurki pochłaniającej, umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy węgla. Przez rurkę pochłaniającą przepuścić 5 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 l/h. Rurki z pobranymi próbkami, zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 7 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział bromochlorometanu od disiarczku węgla i substancji współwystępujących. W wypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 40 °C (2 min)
 - przyrost temperatury 50 °C (min)
 - temperatura końcowa 100 °C (4 min)
- temperatura dozownika 180 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 5 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.4. po 1 μ l roztworów roboczych wg punktu 5.5. i analizować chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 9. Przed pobraniem kolejnych roztworów, strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości bromochlorometanu, w mikrogramach, w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.6. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Pobrać 1 μ l roztworu znad dłuższej warstwy węgla i analizować chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 9. Oznaczanie z każdego roztworu wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość bromochlorometanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory znad krótszej warstwy węgla. Masa substancji oznaczona 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

Do pięciu naczynek wg punktu 6.6. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 100 μ l roztworu wzorcowego bromochlorometanu wg punktu 5.4. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml disiarczku węgla i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg rozdziału 11. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 100 μ l roztworu wzorcowego wg punktu 5.4. do 1 ml disiarczku węgla oraz próbki kontrolnej zawierającej 100 mg węgla aktywnego wg punktu 5.6. i 1 ml disiarczku węgla. Współczynnik desorpcji bromochlorometanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – wartość średnia powierzchni pików bromochlorometanu na chromatogramie roztworu po desorpcji
- P_o – wartość średnia powierzchni pików o czasie retencji bromochlorometanu na chromatogramie roztworu kontrolnego

– P_p – wartość średnia powierzchni pików bromochlorometanu na chromatogramie roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji dla oznaczanej substancji (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości d . Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie bromochlorometanu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa bromochlorometanu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa bromochlorometanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- (\bar{d}) – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg rozdziału 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną HP-5 (30 m · 0,53 mm, grubość filmu 2,65 μm) wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną ((5%-Phenyl)-methylsilicone).

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 500 ÷ 10000 $\mu\text{g/ml}$
(100 ÷ 2000 mg/m^3 dla próbki powietrza o objętości 5 l)
- granica wykrywalności: $X_{gw} = 0,75 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $X_{ozn} = 1,51 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej: $r = 0,9999$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,13$
- całkowita niepewność metody: 15,86.

BARBARA ROMANOWICZ

Bromochlorometan – determination method

Abstract

The method is based on the adsorption of bromochlorometan vapours on activated charcoal. Samples are desorbed with carbon disulfide and analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of the method is 100 mg/m^3 .