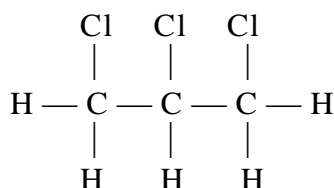


mgr BARBARA ROMANOWICZ
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

1,2,3-Trichloropropan

– metoda oznaczania

Numer CAS: 96-18-4



Słowa kluczowe: 1,2,3-trichloropropan, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: 1,2,3-trichloropropane, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metoda polega na adsorpcji par 1,2,3-trichloropropanu na węglu aktywnym, desorpcji związku disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,6 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 1,2,3-trichloropropanu:

- | | |
|---|--|
| – wzór sumaryczny | C ₃ H ₅ Cl ₃ |
| – masa cząsteczkowa | 147,43 |
| – temperatura wrzenia | 156,2 °C |
| – temperatura topnienia | -15 °C |
| – gęstość względna | 1,39 (w temp. 20 °C, woda = 1) |
| – gęstość względna par | 5,1 (powietrze = 1) |
| – temperatura zapłonu | 82,2 °C (metoda tygła otwartego) i
73,3 °C (metoda tygła zamkniętego) |
| – temperatura samozapłonu | 304 °C |
| – gęstość względna nasyconego powietrza | 1,72 (powietrze = 1) |
| – prężność par | 0,29 kPa w temp. 20 °C
0,40 kPa w temp. 25 °C |
| – granice wybuchowości | dolna 3,2% obj. i górna 12,6% obj. |
| – klasyfikacja i oznakowanie | Xn – substancja szkodliwa; |

– synonimy

R20/21/22 – działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
trichlorek allilu, trichlorohydryna glicerolu, trichloropropan i TCP.

1,2,3-Trichloropropan należy do grupy chlorowcopochodnych nasyconych węglowodorów alifatycznych. Chemicznie czysty związek jest bezbarwną cieczą o ostrym, podobnym do chloroformu zapachu. Podczas ogrzewania związku do temperatury powyżej 71 °C ulega on rozkładowi z uwolnieniem chlorowodoru i fosgenu. 1,2,3-Trichloropropan gwałtownie reaguje ze środkami silnie utleniającymi, żrącymi i aktywnymi metalami. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie (0,18 g/100 ml w temperaturze 20 °C), rozpuszcza się w alkoholach, eterze dietylowym i w większości rozpuszczalników organicznych.

Na skalę przemysłową 1,2,3-trichloropropan jest otrzymywany w procesie chlorowania propylenu w niskich temperaturach. Związek powstaje również podczas addycji chloru do chlorku allilu, w reakcjach chlorku tionylu z glicerolem oraz jako produkt uboczny w procesach otrzymywania: dichloroprenu, tlenku propylenu, dichlorohydryny i glicerolu. 1,2,3-Trichloropropan jest stosowany jako produkt pośredni w syntezie organicznej do produkcji: polimerów, dichloropropenu i heksafluoropropylenu, a także jako czynnik sieciujący w syntezie polisiarczków, polisulfonów i elastomerów. Jako substancja rozpuszczająca oleje, woski i żywice, a słabo rozpuszczalna w wodzie jest stosowany jako środek czyszczący, do usuwania farb i lakierów oraz odtłuszczający.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 1,2,3-trichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 7 mg/m³, natomiast wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustalono.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par 1,2,3-trichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Najmniejsze stężenie 1,2,3-trichloropropanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 0,6 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 (zm. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004).

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 1,2,3-trichloropropanu na węglu aktywnym, desorpcji związku 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., o ile nie zaznaczono inaczej.

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się substancji wzorcowych, 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 utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 1,2,3-Trichloropropan $\geq 99\%$ (GC)

Stosować 1,2,3-trichloropropan według punktu 4.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować disiarczek węgla według punktu 4.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,2,3-trichloropropanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 43 μ l (około 60 mg) 1,2,3-trichloropropanu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski disiarczkiem węgla i wymieszać. Obliczyć zawartość 1,2,3-trichloropropanu w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 30 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze 1,2,3-trichloropropanu

Do siedmiu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć w mikrolitach: 1; 2; 5; 8; 10; 15 i 20 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., następnie dopełnić disiarczkiem węgla do 1 ml i wymieszać. Zawartości 1,2,3-trichloropropanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą w mikrogramach: 6; 12; 30; 48; 60; 90 i 120, co odpowiada stężeniom związku w zakresie od $0,6 \div 12$ mg w 1 m³ powietrza przy pobieraniu próbek powietrza wg punktu 8. i wykonaniu oznaczania wg punktu 11.

Roztwory wzorcowe wg punktu 5.4. są nietrwałe i należy je przygotowywać w dniu wykonywania oznaczania.

5.5. Węgiel aktywny

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 150 °C. Używaną partię węgla należy zbadać chromatograficznie, czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji 1,2,3-trichloropropanu wg punktu 12.

5.6. Włókno szklane

Włókno szklane należy pociąć na kawałki o długości około 0,5 cm, dwukrotnie przemyć etanolem i wysuszyć. Tak przygotowane włókno szklane należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

5.7. Gazy sprężone do chromatografu

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

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział 1,2,3-trichloropropanu od disiarczku węgla i innych, występujących jednocześnie w badanym powietrzu, substancji, np. kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 2,65 μm .

6.3. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.4. Mikrostrzykawki

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

6.5. Pompa

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem, umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

6.6. Naczynka

Stosować naczynka szklane, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającą pobieranie zawartości naczynek mikrostrzykawką bez konieczności ich otwierania i mieszczące po 100 mg węgla wg punktu 5.5. 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, poli(chlorku winylu), przygotowane wg punktu 7. lub inne 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 5.6., wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.5. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg, które są rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym wg punktu 5.6. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć kapturkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobieraniu próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002 (zm. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004).

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 około 10 l badanego powietrza przy przepływie nie większym niż 12 l/h. Rurki z pobranymi próbkami, zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 30 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 1,2,3-trichloropropanu od disiarczku węgla i substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
40 °C (1,8 min) – przyrost 50 °C/min → 160 °C (2 min) → 200 °C (2 min)
- temperatura dozownika 200 °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.

Nową kolumnę należy kondycjonować w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 250 °C do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić mikrostrzykawką wg punktu 6.4. po 1 µl roztworów roboczych wg punktu 5.4. i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9.

Przed pobraniem kolejnych roztworów należy strzykawkę kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu trzeba 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 1,2,3-trichloropropanu 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 oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza, każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej przesypać oddzielnie 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 µl roztworu z nadłuższej warstwy węgla i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9. Oznaczenie każdego roztworu wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość 1,2,3-trichloropropanu 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% masy 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 5.5. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 40 μ l roztworu wzorcowego podstawowego 1,2,3-trichloropropanu wg punktu 5.3. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml disiarczku węgla i postępować jak z próbkami badanymi w warunkach podanych w punkcie 11. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej z dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 40 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3. do 1 ml disiarczku węgla oraz próbki kontrolnej zawierającej 100 mg węgla i 1 ml disiarczku węgla.

Współczynnik desorpcji dla 1,2,3-trichloropropanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 1,2,3-trichloropropanu z chromatogramów roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,2,3-trichloropropanu z chromatogramów roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików 1,2,3-trichloropropanu z chromatogramów roztworu porównawczego.

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

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,2,3-trichloropropanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa 1,2,3-trichloropropanu w roztworze znad dłuższej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa 1,2,3-trichloropropanu w roztworze znad krótszej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach

- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji dla 1,2,3-trichloropropanu wyznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

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

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano dla 1,2,3-trichloropropanu następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 6 ÷ 120 $\mu\text{g/ml}$ (0,6 ÷ 12,0 mg/m^3 dla próbki powietrza o objętości 10 l)
- granica wykrywalności, X_{gw} : 0,06 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} : 0,21 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,99989
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,29%
- całkowita niepewność metody: 11,58%.

BARBARA ROMANOWICZ

1,2,3-Trichloropropane – determination method

A b s t r a c t

This method is based on the adsorption of 1,2,3-trichloropropane vapours on activated charcoal. Samples are desorbed with of carbon disulfide and analyzed with gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of this method is 0.6 mg/m^3 .