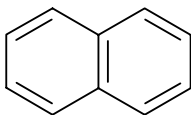


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Naftalen – metoda oznaczenia



Numer CAS: 91-20-3

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości naftalenu w powietrzu na stanowiskach pracy. Polega ona na adsorpcji par związku na żelu krzemionkowym, desorpcji acetonem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 2,5 mg/m³.

CHARAKTERYSTYKA SUBSTANCJI

Naftalen jest palnym ciałem stałym o białych, krystalicznych płatkach i charakterystycznym zapachu. Naftalen sublimuje. Pył i pary naftalenu tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem. Pary są cięższe od powietrza i gromadzą się przy powierzchni ziemi oraz w dolnych partiach pomieszczeń. Jest substancją nierozpuszczalną w wodzie, dobrze rozpuszcza się w etanolu, benzenie, natomiast słabo rozpuszcza się w eterze dietylowym i disiarczku węgla. Niebezpiecznie reaguje z silnymi utleniaczami. Może gwałtownie reagować z wodą w temperaturze powyżej 110 °C. Ma własności aromatyczne. Tworzy pochodne nitrowe i sulfonowe. Występuje w smole węglowej (około 6%, i z niej jest otrzymywany), w ropie naftowej i olejkach eterycznych, jest domieszką gazu świetlnego, zwiększającą siłę jego świecenia. Jest stosowany do syntezy różnych związków chemicznych, barwników ftaleinowych, indyga, środków owadobójczych i wybuchowych, rozpuszczalników oraz syntetycznych żywic i garbników.

Naftalen jest substancją szkodliwą i niebezpieczną dla środowiska. Działa szkodliwie w przypadku spożycia. Może powodować uczulenie w przypadku kontaktu ze skórą. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne. Może wywoływać długo utrzymujące się zmiany w środowisku wodnym. Naftalen wchłania się przez skórę, drogi oddechowe i z przewodu pokarmowego.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki socjalnej z dnia 17.06.1998 r. (DzU nr 79, poz. 513) wynoszą odpowiednio: NDS na poziomie 20 mg/m³ i NDSch na poziomie 75 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości naftalenu w powietrzu na stanowiskach pracy.

2. Oznaczalność metody

Najmniejsze stężenie naftalenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza wg punktu 8. i wykonania oznaczania wg pkt. 11., wynosi $2,5 \text{ mg/m}^3$.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par związku na żelu krzemionkowym, desorpcji acetonem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. i dokładność ważenia do 0,0002 g.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Naftalen

5.2. Aceton

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy naftalenu

Do zważonej kolby pomiarowej pojemności 10 ml należy dodać około 32 mg naftalenu wg pkt. 5.1. kolbę zważyć, uzupełnić do kreski acetonem wg pkt. 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi około $3,2 \text{ mg/ml}$. Obliczyć dokładną zawartość naftalenu w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 10 ml odmierzyć (w mililitrach) kolejno: 0,156; 0,313; 0,625; 1,25; 2,5 i 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg pkt. 5.4., uzupełnić do kreski acetonem wg pkt. 5.2. i wymieszać. Zawartość naftalenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi (w miligramach) odpowiednio około: 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 i 1,6 mg.

5.6. Roztwór wzorcowy do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej pojemności 10 ml należy dodać około 800 mg naftalenu wg pkt. 5.1. kolbę zważyć, uzupełnić do kreski acetonem wg pkt. 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi około 80 mg/ml . Obliczyć dokładną zawartość naftalenu w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg pkt. 5.4., 5.5. i 5.6. szczelnie zamknięte i przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 7 dni.

5.7. Żel krzemionkowy o uziarnieniu $0,2 \div 0,5 \text{ mm}$

Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających żel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze 200°C . Dopuszcza się stosowanie jako sorbenta żywicy XAD-2 o uziarnieniu

0,2 – 0,8 mm wykazującej właściwości adsorpcyjne par naftalenu oraz wydajność desorpcji acetonem nie gorszą niż z żelu krzemionkowego. Żywicę XAD-2 należy przemyć dwukrotnie metanolem i pozostawić do wyschnięcia. Przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

5.8. Włókno szklane

Stosować włókno szklane, które należy przed użyciem pociąć na kawałki długości 0,5 cm, a następnie przemyć dwoma porcjami etanolu i pozostawić do wyschnięcia. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową, umożliwiającą dzielenie próbki.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną, umożliwiającą rozdział naftalenu od acetonu i substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowaną żywicą metylosilikonową, o grubości filmu 0,52 μm .

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy pojemności: 10; 250; 500; 1000 i 2500 μl .

6.4. Pipeta szklana

Stosować pipetę do cieczy pojemności 5 ml.

6.5. Naczynka (wialki)

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory, umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą, umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym przepływem 20 l/h.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem, przygotowane wg pkt. 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichlorku winylu albo równoważne rurki dostępne w handlu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurek szklanych wg pkt. 6.7. wsypać żel krzemionkowy wg pkt. 5.7. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 200 mg żelu, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegródkami z włókna szklanego wg pkt. 5.8. Natychmiast po napełnieniu rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-89/Z-04008/07. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg pkt. 6.7. należy przepuścić 20 l badanego powietrza, przy stałym przepływie nie większym niż 20 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 5 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział naftalenu od acetonu oraz substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny o parametrach wg pkt. 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– temperatura kolumny	130 °C
– temperatura dozownika	200 °C
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości gazu nośnego (hel)	1,8 ml/min
– strumień objętości wodoru	40 ml/min
– strumień objętości powietrza	450 ml/min
– dzielnik próbki	60 : 1.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką wg pkt. 6.3. po 1 μ l roztworów wzorcowych roboczych wg pkt. 5.5. 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 naftalenu w 1 ml roztworów wzorcowych (w miligramach), 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 żelu krzemionkowego z rurki pochłaniającej do naczynek wg pkt. 6.5. Następnie dodać mikrostrzykawką wg pkt. 6.3. po 1 ml acetonu wg pkt. 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 μ l roztworu znad dłuższej warstwy żelu i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg pkt. 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików naftalenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie naftalenu w roztworze znad krótszej warstwy żelu. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie żelu krzemionkowego 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 pkt. 6.5. dodać żelu krzemionkowego wg pkt. 5.7. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. po 200 mg. Następnie dodać po 5 μ l roztworu do badania współczynnika desorpcji wg pkt. 5.6. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną, zawierającą tylko żel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg pkt. 6.3. po 1 ml acetonu wg pkt. 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w dwóch roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml acetonu wg pkt. 5.2. po 5 μ l roz-

tworu do badania współczynnika desorpcji wg pkt. 5.6. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg pkt. 11.

Współczynnik desorpcji dla naftalenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików naftalenu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji naftalenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików naftalenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla naftalenu ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii sorbentów.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia naftalenu (X) w badanym powietrzu obliczyć (w miligramach na metr sześcienny) na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000,$$

w którym:

m_1 – masa naftalenu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa naftalenu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

$\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg pkt. 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett–Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett–Packard i programem ChemiStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną HP-1 o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowaną żywicą metylosilikonową, o grubości filmu 0,52 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczania ilościowego: 0,034 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji: 0,999
- całkowita precyzja badania: 5,62 %
- niepewność całkowita metody: 13,54%.

ANNA JEŻEWSKA

Naphtalene – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of naphtalene vapours on the silica gel, desorption with acetone and gas chromatographic (GC-FID) analysis of the obtained solution.

The determination limit of the method is 2,5 mg/m³.