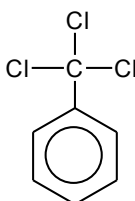


dr WIKTOR WESOŁOWSKI  
mgr inż. MAŁGORZATA KUCHARSKA  
dr JAN P. GROMIEC  
Instytut Medycyny Pracy  
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera  
91-348 Łódź  
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

# Trichloro(fenylo)metan

– metoda oznaczania

Numer CAS: 98-07-7



**Słowa kluczowe:** trichloro(fenylo)metan, substancje rakotwórcze, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

**Key words:** trichlorotoluene, cancerogenic substances, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń trichloro(fenylo)metanu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji par trichloro(fenylo)metanu na węglu aktywnym, desorpcji toluenem i analizie otrzymanego roztworu za pomocą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów.

Oznaczalność metody wynosi 0,2 µg/m<sup>3</sup>.

## UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne trichloro(fenylo)metanu (chlorek benzylidyny, trichlorek benzylu, fenylchloroform, (trichlorometylo)benzen, ααα-trichlorotoluen):

– wzór sumaryczny	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub>
– masa cząsteczkowa	195,5
– temperatura wrzenia	221 °C
– temperatura topnienia	-50 °C
– gęstość	1,37 g/cm <sup>3</sup> (w temp. 20 °C)
– gęstość względna par	6,77 (powietrze = 1)
– prężność par	20 Pa w temp. 20°C
– temperatura zapłonu	127°C – metoda tygła otwartego
– rozpuszczalność:	nierozpuszczalny w wodzie; rozpuszczalny w benzenie, eterze dietylowym i etanolu

– klasyfikacja i oznakowanie: T – substancja toksyczna; R23 – działa toksycznie przez drogi oddechowe; Xn – substancja szkodliwa; R22 – działa szkodliwie po połknięciu; Xi – substancja drażniąca; R37/38-41 – działa drażniąco na drogi oddechowe i skórę; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; R40 – możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia (ograniczony dowód działania rakotwórczego).

Chlorowane tolueny są produktami syntetycznymi, powstającymi w reakcji gazowego chloru z toluenem w obecności światła jako katalizatora. Do chlorowanych toluenów zalicza się: chloro(fenylo)metan, dichloro(fenylo)metan i trichloro(fenylo)metan zwane zwyczajowo chlorkami odpowiednio: benzylu, benzylidenu i benzylidyny. Są to ciecze o wysokich temperaturach wrzenia, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Związki te są stosowane m.in. do produkcji plastyfikatorów, farmaceutyków, barwników, perfum i substancji zapachowych.

Trichloro(fenylo)metan (TCT) znalazł zastosowanie w produkcji chlorku benzoilu, fluorku benzylidyny oraz barwników.

W Polsce nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla trichloro(fenylo)metanu w powietrzu na stanowiskach pracy, natomiast zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia i opieki społecznej z dnia 1 grudnia 2004 r. w sprawie substancji, preparatów, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (DzU nr 280, poz. 2771) substancja ta została sklasyfikowana jako substancja rakotwórcza kategorii 2.

## **PROCEDURA ANALITYCZNA**

### **1. Zakres metody**

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par trichloro(fenylo)metanu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie trichloro(fenylo)metanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### **2. Norma powołana**

PN-Z-04008-7:2002 „Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników“ wraz z późniejszą zmianą – PN-Z-04008-7:2002 /Az1:2004.

### 3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par trichloro(fenylo)metanu na węglu aktywnym, desorpcji toluenem 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 odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się w odzieży ochronnej i z użyciem rękawic gumowych. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, 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 unieszkodliwianiem chemikaliów.

### 5. Odczynniki, roztwory i materiały

#### 5.1. Trichloro(fenylo)metan

Stosować trichloro(fenylo)metan według punktu 4.1.

#### 5.2. Toluen

Stosować toluen według punktu 4.1.

#### 5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel.

#### 5.4. Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) trichloro(fenylo)metanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać 0,7  $\mu$ l (około 1 mg trichloro(fenylo)metanu), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić toluenem wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie trichloro(fenylo)metanu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB), przechowywany w zamrażalniku chłodziarki i w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 30 dni.

#### 5.5. Roztwór wzorcowy pośredni (RWP) trichloro(fenylo)metanu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 100  $\mu$ l roztworu wzorcowego bazowego (RWB), a następnie uzupełnić toluenem zawartość kolby do kreski. Uzyskany w ten sposób roztwór wzorcowy pośredni (RWP) ma stężenie około 1  $\mu$ g/ml.

Roztwór wzorcowy pośredni (RWP), przechowywany w zamrażalniku chłodziarki i w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 30 dni.

#### 5.6. Roztwory wzorcowe robocze trichloro(fenylo)metanu

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) wg punktu 5.4. w mikrolitrach: 5; 8; 10; 15 i 20, następnie uzupełnić toluenem wg punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Do kolejnych siedmiu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) wg punktu 5.5. w mikrolitrach: 2; 5; 10; 20; 50; 100 i 250, następnie uzupełnić toluenem wg punktu 5.2. do 1 ml,

zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość trichloro(fenyl)metanu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w nanogramach: 2; 5; 10; 20; 25; 50; 100; 250; 500; 800; 1000; 1500 i 2000, co po pobraniu 10 l powietrza daje zakres oznaczania ilościowego od 0,2 µg/m<sup>3</sup> do 0,2 mg/m<sup>3</sup>.

Roztwory wg punktu 5.6. są nietrwałe i należy je przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

#### 5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu od 0,5 mm do 1 mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze 160 °C. Dla każdej nowej partii węgla należy wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

### 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

#### 6.1. Chromatograf gazowy z detektorem ECD

Stosować chromatograf gazowy z detektorem masowym ECD, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami chromatografu i detektora oraz komputer.

#### 6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

#### 6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział trichloro(fenyl)metanu od pochodnych mono- i dichloro(fenyl)metanu, toluenu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. średniopolarną kolumnę o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 µm.

#### 6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane do cieczy z igłą, o pojemności w mikrolitrach: 1, 10; 25; 50; 100; 250; 500 i 1000 ml.

#### 6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 250 mg węgla według punktu 5.7. i 1 ml toluenu według punktu 5.2.

#### 6.6. Pompa

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h lub pompy indywidualne.

#### 6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 60 mm, o średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu czy polichlorku winylu.

### 7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg węgla wg punktu 5.7, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg węgla i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu równoważnych rurek gotowych.

## 8. Pobieranie próbek powietrza

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

W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy węgla. Następnie przepuścić do 10 l (0,01 m<sup>3</sup>) badanego powietrza ze strumieniem objętości do 20 l/h, po czym rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki, przechowywane w zamrażalniku chłodziarki, zachowują trwałość przez co najmniej 30 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

## 9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy, przy zastosowaniu kolumny wg punktu 6.3., uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu.

Parametry pracy kolumny HP5:

a) temperatura programowana kolumny:

- temperatura izotermy początkowej 60 °C
- czas izotermy początkowej 2 min
- szybkość przyrostu temperatury I 10 °C/min
- temperatura izotermy pośredniej 140 °C
- czas izotermy pośredniej 0 min
- szybkość przyrostu temperatury II 25 °C/min
- temperatura izotermy końcowej 240 °C
- czas izotermy końcowej 1 min,

b) ciśnienie programowane kolumny

- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 24 cm/s.

Parametry dozownika:

- podział strumienia dozowanego *splitless*
- objętość dozowanej cieczy 1 µl
- temperatura 250 °C
- pojemność dozownika 900 µl.

Parametry detektora ECD:

- temperatura µ-ECD 260 °C
- gaz dodatkowy (azot) 15 cm<sup>3</sup>/min.

## 10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika, wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię 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 wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości trichloro(fenylo)metanu wyrażone w mg w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików według wskazań integratora. 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 punktu 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml toluenu wg punktu 5.2. Igły usunąć a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu z nadłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora, obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość trichloro(fenylo)metanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze z nadkrótszej warstwy sorbentu. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

## 12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 100 mg węgla wg punktu 5.7. i następnie dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość trichloro(fenylo)metanu odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml toluenu wg punktu 5.2. i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg węgla i 1 ml toluenu wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie, co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.4 do naczynek zawierających po 1 ml toluenu wg punktu 5.2. Współczynnik desorpcji trichloro(fenylo)metanu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

–  $P_a$  – średnia powierzchnia pików trichloro(fenylo)metanu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora

- $P_o$  – średnia powierzchnia piku o czasie retencji trichloro(fenylo)metanu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora
- $P_p$  – średnia powierzchnia piku trichloro(fenylo)metanu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji trichloro(fenylo)metanu ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż  $\pm 5\%$  tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

### 13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie trichloro(fenylo)metanu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny według wzoru:

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

w którym:

- $m_1$  – masa trichloro(fenylo)metanu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- $m_2$  – masa trichloro(fenylo)metanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych
- $\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona według punktu 12.

### INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent HP-6890 z detektorem wychwytu elektronów (ECD) wyposażony w kolumnę HP5 o długości 30 m, średnicy 0,32 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25  $\mu\text{m}$ .

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane waldacyjne:

- |   |   |
|---|---|
| – zakres pomiarowy  | 2 ÷ 2000 ng/ml i 0,2 ÷ 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla próbki powietrza objętości 10 l |
| – granica wykrywalności, $X_{gw}$   | 0,5 ng/ml   |
| – granica oznaczania ilościowego, $X_{ozn}$                                 | 1,67 ng/ml  |
| – współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, $r$ | 0,999   |
| – całkowita precyzja badania, $V_c$   | 6,32%   |
| – niepewność całkowita metody   | 27,77%.   |

*WIKTOR WESOŁOWSKI, MAŁGORZATA KUCHARSKA, JAN P. GROMIEC*

**$\alpha\alpha\alpha$ -Trichlorotoluene – determination method**

Abstract

The method is based on the adsorption of  $\alpha\alpha\alpha$ -trichlorotoluene [trichloro(phenyl)methane] on charcoal, desorption with toluene and gas chromatographic (GC-ECD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is  $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .