



Metoda oznaczania 1,2-dichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Determination method of 1,2-dichloropropane in workplace air

JOANNA KOWALSKA

<https://orcid.org/0000-0002-1431-3089>

e-mail: jokow@ciop.pl

MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA

<https://orcid.org/0000-0003-3319-3024>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS: 78-87-5

Streszczenie

W artykule przedstawiono metodę oznaczania 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP) w powietrzu na stanowiskach pracy. Pobieranie próbek powietrza polega na zatrzymaniu obecnej w powietrzu substancji na węglu aktywnym. Po wymyciu zatrzymanej substancji mieszaniną metanolu i disiarczku węgla analizuje się otrzymane roztwory techniką chromatografii gazowej z detekcją spektrometrii mas. Najmniejsze stężenie 1,2-dichloropropanu, jakie można oznaczyć przedstawioną metodą, wynosi 0,07 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 3 l). Opracowana metoda oznaczania 1,2-dichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy została przedstawiona w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: 1,2-dichloropropan, substancja rakotwórcza, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

The article presents a method for determining 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) in workplace air. Air sampling consists of trapping the substance present in the air on activated carbon. After washing the retained substance with a mixture of methanol and carbon disulfide, the obtained solutions are analyzed with gas chromatography with mass spectrometry detection. The lowest concentration of the inhalable fraction of 1,2-DCP that can be determined by this method is 0.07 mg/m³ (for an air sample of 3-L). The developed method for determining 1,2-dichloropropane in workplace air is presented in the form of an analytical procedure, which is included in the appendix. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: propylene dichloride, carcinogen, gas chromatography, workplace air, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Joanna Kowalska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: jokow@ciop.pl

¹ Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.03 pt: „Opracowanie 9 znowelizowanych metod oznaczania szkodliwych substancji chemicznych dla potrzeb oceny środowiska prac”. Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

WPROWADZENIE

1,2-Dichloropropan (1,2-DCP) jest bezbarwną, łatwopalną cieczą o zapachu przypominającym chlo-roform. Jest średnio rozpuszczalny w wodzie i szybko odparowuje do powietrza. 1,2-Dichloropropan może dostawać się do organizmu przez drogi oddechowe i skórę. Związek jest stabilny w temperaturze pokojowej, ale ulega dehydrochloracji w wyniku krakingu termicznego lub katalitycznego do chlorku allilu i 1-chloro-1-propenu (ECHA 2023; PubChem 2025).

1,2-Dichloropropan nie występuje naturalnie w środowisku, a na skalę przemysłową otrzymuje się go zazwyczaj w wyniku reakcji chlorowania propylenu (PubChem 2025). Związek jest substancją rejestrowaną zgodnie z rozporządzeniem REACH (2006), (5 zgłoszeń, w tym 1 z Polski) i jest produkowany i/lub importowany do Europejskiego Obszaru Gospodarczego (OEG), (ECHA CHEM 2025).

W przeszłości 1,2-dichloropropan stosowano jako fumigant gleby, półprodukt chemiczny i rozpuszczalnik przemysłowy, znajdował się również w środkach do usuwania farby, lakierach i zmywaczach do mebli. Większości z tych zastosowań zaprzestano m.in. z powodu zagrożeń, jakie substancja stwarza dla zdrowia człowieka. Obecnie 1,2-dichloropropan prawie wyłącznie wykorzystuje się jako półprodukt chemiczny do produkcji perchloroetyleny (tetrachloroetenu i tetrachlorometanu) i innych chlorowanych związków organicznych (ECHA 2023; 2025; PubChem 2025).

1,2-Dichloropropan to substancja stwarzająca zagrożenie. W Unii Europejskiej został sklasyfikowany jako substancja rakotwórcza kategorii 1B i toksyczna kategorii 4. Substancji tej przypisano następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia (Rozporządzenie ... 2008):

- H225: Wysoce łatwopalna ciecz i pary
- H302: Działa szkodliwie po połknięciu
- H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania
- H350: Może powodować raka.

Obowiązująca w Polsce wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 1,2-dichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy wynosi 50 mg/m³ (Rozporządzenie... 2018). Niektóre państwa członkowskie Unii Europejskiej oraz Australia, Kanada,

Chiny, Japonia, Nowa Zelandia, Norwegia, Singapur, Korea Południowej, Szwajcaria i USA ustanowiły wartości dopuszczalne stężenia 1,2-dichloropropanu dla narażenia 8-godzinne, które wynoszą od 4,6 mg/m³ w Japonii do 350 mg/m³ w Austrii, Danii, Francji, Chinach, Korei Południowej i Szwajcarii. Niektóre państwa ustanowiły dodatkowo krótkoterminowe wartości graniczne dla 1,2-dichloropropanu (odnoszące się do narażenia 15-minutowego), (ECHA 2023; GESTIS 2025).

W 2024 r. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych działający przy Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował obniżenie wartości normatywu higienicznego dla 1,2-dichloropropanu do 4,4 mg/m³.

W piśmiennictwie do oznaczania stężeń substancji w powietrzu na stanowiskach pracy wykorzystuje się zazwyczaj metody zalecane przez różne instytucje i organizacje międzynarodowe. W literaturze światowej do oznaczania 1,2-dichloropropanu jest zalecana metoda nr 1013 podana przez National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), (Foley 1994). W tej metodzie próbkę powietrza na stanowiskach pracy pobiera się metodą aktywną, przepuszczając badane powietrze przez rurki pochłaniające wypełnione węglem aktywnym (*petroleum charcoal*). Następnie 1,2-dichloropropan desorbuje się za pomocą roztworu acetonu w cykloheksanie (15%, v/v) i analizuje metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD). Zakres pomiarowy metody wynosi 0,12 ÷ 128 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 3 l pobieranej przy przepływie powietrza 10 ÷ 200 ml/min (Foley 1994).

Jia i Fu (2017) użyli do oznaczania 1,2-dichloropropanu w powietrzu pasywnego sposobu pobierania próbek z wykorzystaniem rurek pochłaniających wypełnionych sorbentem TENAX TA. Zastosowanie desorpcji termicznej połączonej z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (TD-GC-MS) dało możliwość uzyskania oznaczalności metody na poziomie 0,001 mg/m³. Metodę TD-GC-MS zastosowano do oznaczania emisji 1,2-dichloropropanu z trzynastu produktów z pianki natryskowej (Naldzhiev i in. 2022). Założono, że oznaczony 1,2-dichloropropan prawdopodobnie stanowił zanieczyszczenie produktów z pianki natryskowej (mógł być stosowany jako rozpuszczalnik w procesie

produkcyjnym lub był produktem degradacji środków zmniejszających palność pianek i był emitowany podczas natryskiwania oraz utwardzania).

Kawai i in. (2015) w swojej pracy również wykorzystali pasywny sposób pobierania próbek powietrza i technikę chromatografii gazowej (tym razem z detekcją płomieniowo-jonizacyjną), (GC-FID) do analizy i oceny narażenia pracowników na 1,2-dichloropropan w przemyśle poligraficznym, w którym pracownicy używali mieszanki rozpuszczalników zawierającej około 30% związku do czyszczenia m.in. wałków drukujących. Wyniki monitorowania 1,2-dichloropropanu w powietrzu (8-godzinne narażenie) wykazały: średnie geometryczne stężenie (GM) dla 33 drukarzy na poziomie 7,1 ppm (33,4 mg/m³) i najwyższe wyznaczone stężenie równe 23,1 ppm (108,6 mg/m³).

Park i in. (2020) także objęli swoimi badaniami procesy w przemyśle poligraficznym (12 miejsc pracy), a także 17 stanowisk w przemyśle wytwórczym, gdzie 1,2-dichloropropan wykorzystywano do czyszczenia elementów z zastosowaniem ultradźwięków, czyszczenia ręcznego oraz mieszania. Poziom narażenia na 1,2-dichloropropan w powietrzu był najwyższy w przypadku prac związanych z mieszaniem – średnia geometryczna GM = 33,4 ppm (157,0 mg/m³), podczas mycia ręcznego stężenie 1,2-dichloropropanu wyniosło 16,2 ppm (76,1 mg/m³), a podczas czyszczenia ultradźwiękowego – 2,3 ppm (10,8 mg/m³), (Park i in. 2020). Wykorzystano metodę NIOSH 1013 do pobierania próbek powietrza i stosowano rurki pochłaniające z węglem aktywnym (100 mg/50 mg), a do oznaczeń ilościowych – technikę analityczną GC-FID.

W Polsce do oznaczania zawartości 1,2-dichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy stosuje się metodę polegającą na adsorpcji par związku na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie otrzymanego roztworu metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Zakres oznaczania wynosi 5 ÷ 100 mg/m³ (Miazek-Kula 1997).

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania stężeń 1,2-dichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie 1/10 ÷ 2 wartości NDS proponowanej przez Zespół Ekspertów ds. Czynn timerów Chemicznych, tj. 0,44 ÷ 8,8 mg/m³, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482 (dotyczącej procedur oznaczania czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach

pracy). Metoda ta będzie podstawą do opracowania projektu polskiej normy.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura i sprzęt

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy (prod. Hewlett-Packard, Niemcy) model HP 7820A z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, wyposażony w kolumnę kapilarną (średniopolarną) HP 624 o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,53 mm, o grubości filmu 3 μm (prod. Agilent Technologies, USA) oraz chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model HP 7890A ze spektrometrem mas model Agilent Technologies 5975C z biblioteką widm masowych Wiley 8th Edition (prod. Agilent) wyposażony w kolumnę kapilarną (polarną) HP-5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm (prod. Agilent J&W Scientific, USA).

Badania wykonano z zastosowaniem: aspiratorów do pobierania próbek powietrza Gilian LFS (prod. Sensidyne, USA), wytrząsarki mechanicznej do przeprowadzenia desorpcji analitu z sorbentów WL-2000 (prod. JWElectronic, Polska), wagi analitycznej Sartorius TE214S (prod. Sartorius Corporation, USA).

Odczynn timerki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynn timerki: tetrachlorometan, trichloroeten, 1,1,2-trichloroetan, tetrachloroeten, disiarczki węgla, metanol i toluen (prod. Sigma-Aldrich). Stosowano również mieszaninę wzorcową chlorowanych lotnych związków organicznych VOC-Mix 4 w metanolu o stężeniu 2000 μg/ml każdy: 1,2-dichloroeten, trichloroeten, 1,1-dichloropropen, 1,2-dichloropropen, 1,3-dichloropropen, 1,1,2-trichloroetan, 1,3-dichloropropan, 1,2-dibromoetan, 1,1,1,2-tetrachloroetan, 1,1,2,2-tetrachloroetan, 1,2,3-trichloropropan, 1,2-dibromo-3-chloropropan, heksachloro-1,3-butadien (prod. Dr Ehrenstorfer). Do pobierania próbek powietrza zastosowano rurki szklane wypełnione: węglem aktywnym (100 mg/50 mg), (prod. W3B World Sebastian Michalak, Polska), węglem aktywnym na bazie łupin orzecha kokosowego Anasorb CSC

(100 mg/50 mg), (prod. SKC) i węglem syntetycznym Anasorb 747 (100 mg/50 mg), (prod. SKC).

Roztwory

Do przeprowadzenia badań przygotowano:

- roztwór metanolu w disiarczku węgla (2/98; v/v),
- roztwór 1,2-dichloropropanu w disiarczku węgla o stężeniach 2,5 mg/ml i 0,2614 mg/ml,
- roztwory kalibracyjne 1,2-dichloropropanu w roztworze metanolu w disiarczku węgla w zakresie stężeń 0,2 ÷ 26,3 µg/ml.

Ustalenie parametrów oznaczania chromatograficznego

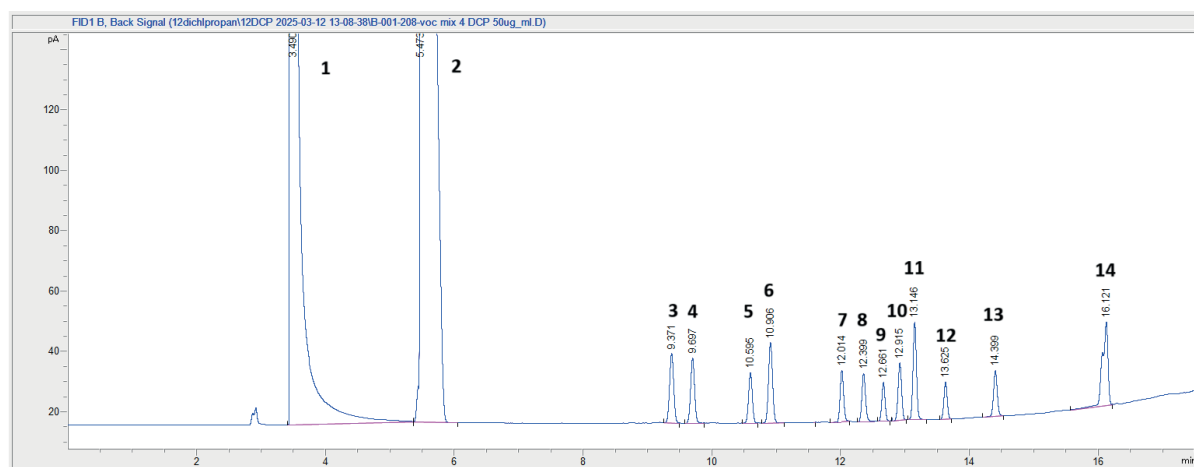
Technika chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID)

Przy opracowaniu metody oznaczania 1,2-dichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy dobrano parametry oznaczania chromatograficznego w taki sposób, aby uzyskać rozdzielanie tej substancji chemicznej od substancji współwystępujących. Wykorzystano technikę chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID).

W badaniach przyjęto podstawowe parametry opisane w piśmiennictwie i parametry wyznaczone eksperymentalnie przez optymalizację dla próbki sporządzonej do analizy (Foley 1994; Miazek-Kula 1997; Park i in. 2020).

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono następujące warunki pracy GC-FID (kolumna chromatograficzna HP-624):

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 40°C przez 5 min
 - przyrost temperatury 10°C/min do 200°C
 - temperatura końcowa 200°C przez 5 min
- temperatura dozownika 200°C
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego 250°C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 3 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości azotu 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 5: 1
- objętość dozowanej próbki 2 µl.



Rycina 1. Chromatogram roztworu wzorcowego 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP), (6, czas retencji $t_R = 10,90$ min) w obecności: 1) metanolu, $t_R = 3,49$ min; 2) disiarczku węgla, $t_R = 5,47$ min; 3) tetrachlorometanu, $t_R = 9,37$ min; 4) 1,2-dichloroetanu, $t_R = 9,69$ min; 5) trichloroetanu, $t_R = 10,59$ min; 7) cis-1,3-dichloropropenu, $t_R = 12,01$ min; 8) trans-1,3-dichloropropenu, $t_R = 12,39$ min; 9) toluenu, $t_R = 12,66$ min; 10) 1,1,2-trichloroetanu, $t_R = 12,91$ min; 11) 1,3-dichloropropanu, $t_R = 13,14$ min; 12) 1,2-dibromoetanu, $t_R = 13,62$ min; 13) 1,1,1,2-tetrachloroetanu, $t_R = 14,39$ min oraz 14) 1,1,2,2-tetrachloroetanu i 1,2,3-trichloropropanu, $t_R = 16,12$ min. GC-FID, kolumna HP-624

Figure 1. Chromatogram of 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) standard solution (6, retention time $t_R = 10.90$ min) in the presence of: 1) methanol, $t_R = 3.49$ min; 2) carbon disulfide, $t_R = 5.47$ min; 3) tetrachloromethane, $t_R = 9.37$ min; 4) 1,2-dichloroethane, $t_R = 9.69$ min; 5) trichloroethene, $t_R = 10.59$ min; 7) cis-1,3-dichloropropene, $t_R = 12.01$ min; 8) trans-1,3-dichloropropene, $t_R = 12.39$ min; 9) toluene, $t_R = 12.66$ min; 10) 1,1,2-trichloroethane, $t_R = 12.91$ min; 11) 1,3-dichloropropane, $t_R = 13.14$ min; 12) 1,2-dibromoethane, $t_R = 13.62$ min; 13) 1,1,1,2-tetrachloroethane, $t_R = 14.39$ min and 14) 1,1,2,2-tetrachloroethane and 1,2,3-trichloropropane, $t_R = 16.12$ min. GC-FID, HP-624 column

Sprawdzono, że 1,2-dichloropropan może być oznaczany w podanych wyżej warunkach w obecności: disiarczku węgla, metanolu, tetrachlorometanu, 1,2-dichloroetanu, trichloroetenu, *cis*-1,3-dichloropropenu, *trans*-1,3-dichloropropenu, toluenu, 1,1,2-trichloroetanu, 1,3-dichloropropanu, 1,2-dibromoetanu, 1,1,1,2-tetrachloroetanu, 1,1,2,2-tetrachloroetanu i 1,2,3-trichloropropanu (ryc. 1).

Technika chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS)

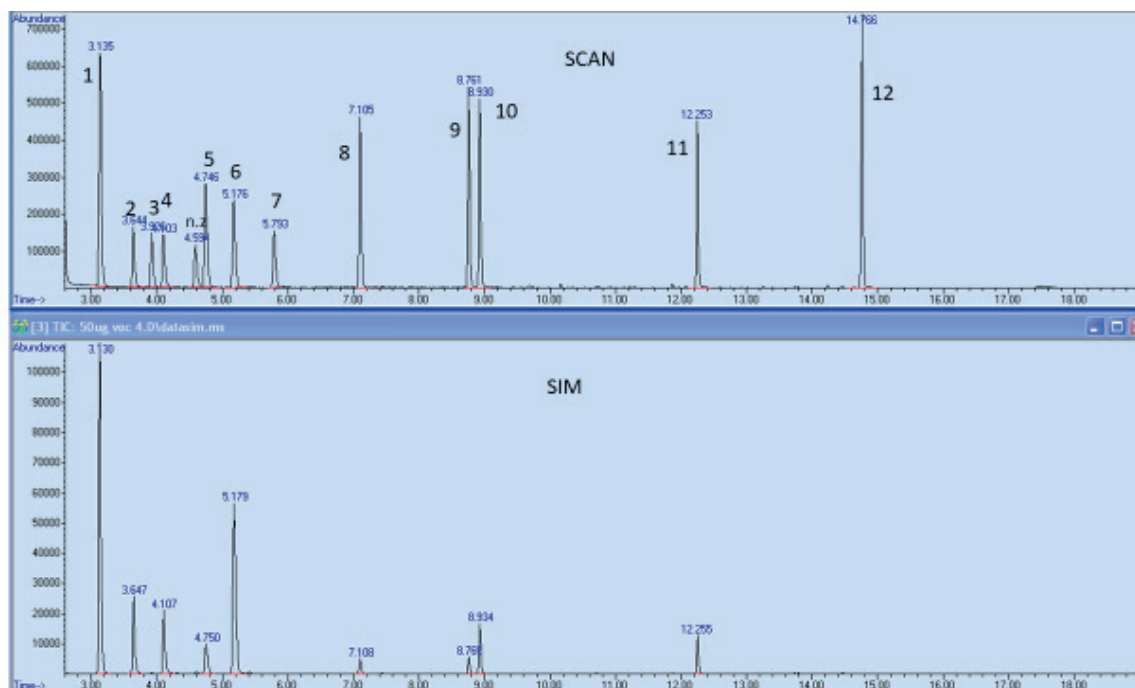
Do oznaczania 1,2-dichloropropanu z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) zastosowano warunki analizy przedstawione w publikacji Jia i Fu (2017).

Warunki pracy GC-MS (kolumna chromatograficzna HP-5MS) były następujące:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 40°C przez 5 min
 - przyrost temperatury 10°C/min do 120°C
 - temperatura końcowa 120°C przez 2 min
- temperatura dozownika 280°C
- temperatura linii transferowej 250°C

- strumień objętości gazu nośnego – helu 1,0 ml/min
- dzielnik próbki 10:1
- objętość dozowanej próbki 1 µl
- temperatura źródła jonów 230°C
- stosowano jonizację elektronami o energii 70 eV
- tryb przemiatań z rejestracją pełnego widma masowego
 - SCAN 35 ÷ 260 amu
- monitorowane jony (m/z) 63 i 41.

Sprawdzono, że 1,2-dichloropropan może być oznaczany w podanych wyżej warunkach w obecności: disiarczku węgla, 1,1-dichloropropenu, 1,2-dichloropropenu, 1,3-dichloropropenu, 1,1,2-trichloroetanu, 1,3-dichloropropanu, 1,2-dibromoetanu, 1,1,1,2-tetrachloroetanu, 1,1,2,2-tetrachloroetanu, 1,2,3-trichloropropanu, 1,2-dibromo-3-chloropropanu i heksachloro-1,3-butadienu (ryc. 2). 1,2-Dichloropropan nie może być oznaczany w obecności trichloroetenu.



Rycina 2. Chromatogram roztworu wzorcowego 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP) w obecności: disiarczku węgla (1), 1,1-dichloropropenu (2), 1,2-dichloropropenu (3), 1,3-dichloropropenu (4), 1,1,2-trichloroetanu (5), 1,3-dichloropropanu (6), 1,2-dibromoetanu (7), 1,1,1,2-tetrachloroetanu (8), 1,1,2,2-tetrachloroetanu (9), 1,2,3-trichloropropanu (10), 1,2-dibromo-3-chloropropanu (11), heksachloro-1,3-butadienu (12). GC-MS, kolumna HP-5MS

Figure 2. Chromatogram of 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) (1) standard solution in the presence of: carbon disulfide (1), 1,1-dichloropropene (2), 1,2-dichloropropene (3), 1,3-dichloropropene (4), 1,1,2-trichloroethane (5), 1,3-dichloropropane (6), 1,2-dibromoethane (7), 1,1,1,2-tetrachloroethane (8), 1,1,2,2-tetrachloroethane (9), 1,2,3-trichloropropane (10), 1,2-dibromo-3-chloropropane (11), hexachloro-1,3-butadiene (12). GC-MS, HP-5MS column

Wstępne wyniki badań wykazały, że zastosowanie metody oznaczania GC-FID umożliwiło oznaczanie badanej substancji na poziomie 1,3 µg/ml. Przy tych samych założeniach analitycznych technika GC-MS pozwoliła oznaczyć 1,2-dichloropropan na niższym poziomie stężeń – 0,210 µg/ml.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

Podczas opracowywania metody oznaczania 1,2-dichloropropanu w powietrzu środowiska pracy przyjęto założenia umożliwiające dalsze prace analityczne. Zakres stężeń oznaczanej substancji przyjęto na poziomie 0,1 ÷ 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia, tj. 0,44 ÷ 88 mg/m³, a objętość próbki powietrza pobieranej do oceny zgodności z wartością NDS wynoszącą 3 l.

W metodzie przyjęto podobny sposób pobierania próbek powietrza, jaki zastosowano w metodzie NIOSH 1013 oraz metodzie z 1997 r. podlegającej nowelizacji (Miazek-Kula 1997), a mianowicie: próbki powietrza pobierano na

rukki szklane wypełnione dwiema warstwami sorbentu, przepuszczano przez próbnik 3 l powietrza, a do desorpcji stosowano 1 ml rozpuszczalnika. Przeprowadzono badanie w celu sprawdzenia przydatności wybranych rurek pochłaniających i do badań zastosowano rurki z węglem aktywnym (ze złożem Anasorb CSC i Anasorb 747). Na włókno szklane (w rurkach pochłaniających) znajdujące się przed 100-miligramową warstwą sorbentu naniesiono po 5 µl roztworu 1,2-dichloropropanu w disiarczku węgla o stężeniu 2,5 mg/ml. Przez rurki przepuszczano 3 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 50 ml/min przez 60 min. Roztwory uzyskane po desorpcji rozpuszczalnikiem z pierwszej i drugiej warstwy sorbentu oznaczano chromatograficznie (GC-MS) w opisanych wyżej warunkach. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Uzyskane wyniki wskazują, że 1,2-dichloropropan zatrzymuje się w pierwszej warstwie sorbentu w rurce pochłaniającej. W drugiej zabezpieczającej warstwie sorbentu nie stwierdzono obecności 1,2-dichloropropanu w ilości przekraczającej 10% w stosunku do warstwy pierwszej.

Tabela 1. Wyniki badania pochłaniania 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP) na rurki sorpcyjne
Table 1. Results of the 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) adsorption test on sorbent tubes

Strumień objętości pochłania- nego powietrza, ml/min	Czas pochłania- niania, min	Powierzchnia pików roztworu kontrolnego		I warstwa					Powierzchnia piku – II warstwa sorbentu (SCAN i SIM)
		(SCAN)	(SIM)	powierzchnia piku – włókno szklane (SCAN i SIM)	powierzchnia piku – I warstwa sorbentu (SCAN)	odzysk po pochłanianiu (SCAN), %	powierzchnia piku – I warstwa sorbentu (SIM)	odzysk po pochłanianiu (SIM), %	
Anasorb 747									
50	60	1 248 382	557 253,1	0	1 221 964	97,9	538 880	96,7	0
				0	1 203 816	96,4	586 604	105,3	0
				0	1 274 075	102,1	529 406	95,0	0
Anasorb CSC									
50	60	1 248 382	557 253,1	0	1 267 032	101,5	517 007	92,8	0
				0	1 253 893	100,4	575 258	103,2	0
				0	1 192 916	95,6	556 937	99,9	0
Węgiel aktywny									
50	60	1 304 200	403 959,7	0	1 268 176	97,2	395 068	97,8	22 647,5 (1,7%)
				0	1 345 990	103,2	421 493,3	104,3	35 462,5 (2,6%)
				0	1 358 549	104,2	426 671,7	105,6	34 542,5 (2,5%)

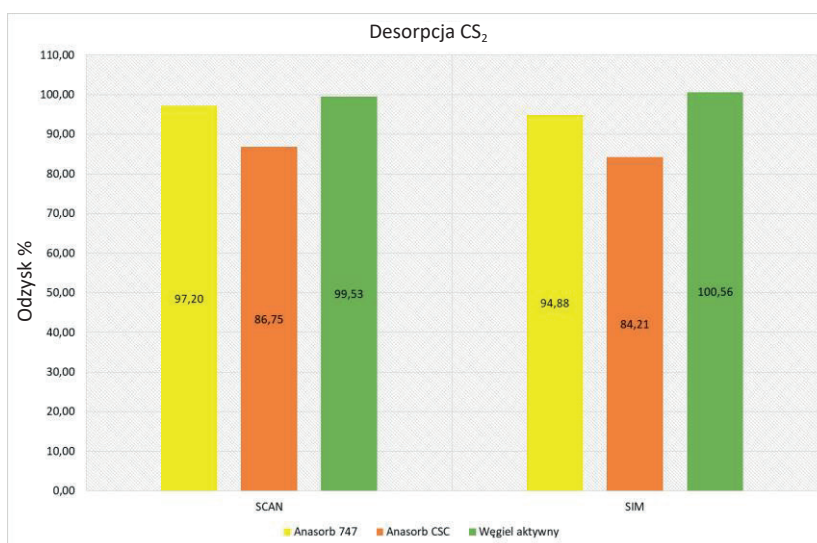
Objaśnienia:
SCAN – tryb przemieszczania pełnego widma masowego.
SIM – tryb monitorowania wybranych jonów.

W celu ustalenia rozpuszczalnika do desorpcji 1,2-dichloropropanu z badanych sorbentów, tj.: węgla aktywnego, Anasorbu CSC i Anasorbu 747, desorbowano 12,5 µg 1,2-dichloropropanu odpowiednio 1 ml disiarczku węgla (A) i 1 ml roztworu metanolu w disiarczku węgla (2%), (B). W tym celu na sorbenty naniesiono po 5 µl roztworu 1,2-dichloropropanu o stężeniu 2,5 mg/ml. Pozostawiano do wyschnięcia. Następnie zalewano

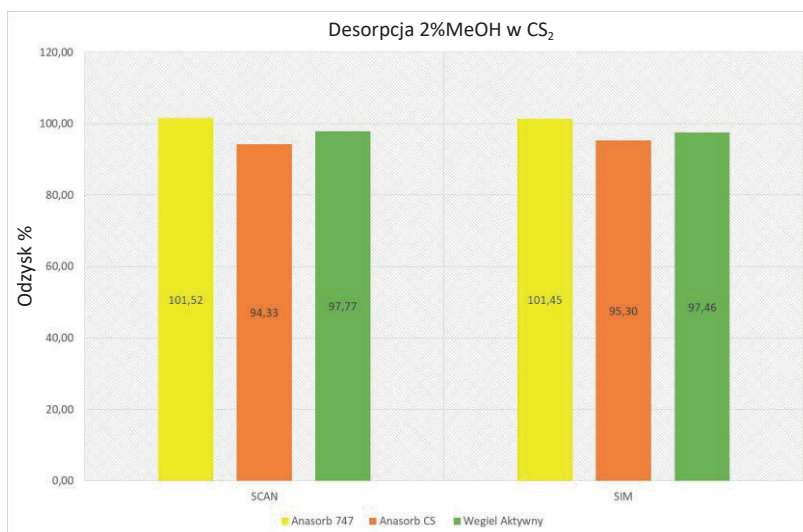
1 ml rozpuszczalnika i próbki wytrząsano przez 30 min. Przygotowano jednocześnie trzy roztwory kontrolne i próby zerowe. Na rycinie 3 przedstawiono histogram desorpcji 1,2-dichloropropanu z badanych sorbentów przy zastosowaniu wytypowanych rozpuszczalników do desorpcji.

Średnie współczynniki desorpcji dla badanych sorbentów wynosiły odpowiednio: 94,5% (93,3% SIM) przy desorpcji samym disiarczkiem oraz 97,8%

A)



B)



Rycina 3. Histogram desorpcji 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP) z badanych sorbentów przy zastosowaniu wytypowanych rozpuszczalników do desorpcji: A) disiarczku węgla, B) mieszaniny metanolu w disiarczku węgla (2/98, v/v)

Figure 3. Histogram of 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) desorption from the tested sorbents using selected desorption solvents: A) carbon disulfide, B) methanol in carbon disulfide mixture (2/98, v/v)

(98,01% SIM) przy desorpcji mieszaniną metanol/disiarczek węgla. Wobec powyższego do dalszych badań jako rozpuszczalnik do przygotowywania roztworów i do desorpcji analitu ze złoża wybrano mieszaninę metanolu w disiarczku węgla (2%, v/v).

Do dalszych badań stosowano rurki pochłaniające z węglem aktywnym (100 mg/50 mg) produkcyjnej krajowej ze względu na cenę oraz dostępność tych rurek dla laboratoriów krajowych.

Kalibracja aparatury pomiarowej

Kalibracja GC-MS

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano, stosując roztwory wzorcowe 1,2-dichloropropanu w rozpuszczalniku (metanol i disiarczek węgla, 2%, v/v) w zakresie stężeń: $0,2 \div 26,3 \mu\text{g/ml}$. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy $0,067 \div 8,8 \text{ mg/m}^3$
- objętość powietrza przepuszczonego przez próbnik 3 l
- objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml .

Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej GC-MS. Do chromatografu wprowadzano po 1 ml roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczania. Następnie odczytano powierzchnie pików (wg oprogramowania ChemStation) i sporządzono wykres zależności powierzchni pików 1,2-dichloropropanu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 4).

Współczynnik korelacji R charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi 0,9999. Współczynnik nachylenia b krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi w trybie SCAN 106 821, natomiast w trybie SIM – 34 578.

Kalibracja GC-FID

Dla porównania wykonano także oznaczanie kalibracyjne, stosując roztwory wzorcowe 1,2-dichloropropanu w rozpuszczalniku (metanol i disiarczek węgla, 2%, v/v) w zakresie stężeń $1,3 \div 40,0 \mu\text{g/ml}$. Przygotowano serię roztworów kalibracyjnych, które

poddano analizie chromatograficznej GC-FID. Do chromatografu wprowadzano po 2 ml roztworów wzorcowych 1,2-dichloropropanu o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczania. Następnie odczytano powierzchnie pików (wg oprogramowania ChemStation) i sporządzono wykres zależności powierzchni pików 1,2-dichloropropanu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (ryc. 5). Współczynnik nachylenia b krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody, wynosi 2,25. Współczynnik korelacji R charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi 1.

Wyniki oznaczeń kalibracyjnych wskazują na możliwość zastosowania obu technik analitycznych (GC-MS i GS-FID) do oznaczenia 1,2-dichloropropanu w zakresie stężeń odpowiadających $0,1 \div 2$ wartości NDS, tj. $0,44 \div 8,8 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza wynoszącej 3 l). Oznaczanie niższych stężeń 1,2-dichloropropanu jest możliwe dzięki spektrometrii mas, dlatego do dalszych badań wybrano technikę GC-MS.

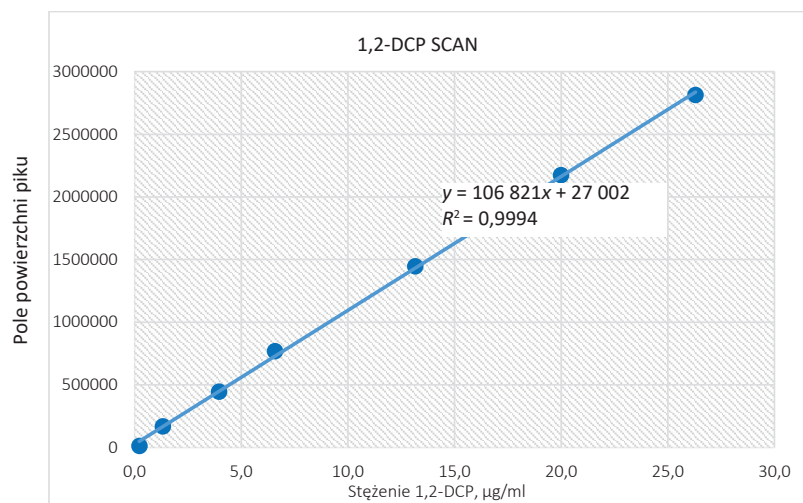
Precyzja

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór wzorcowy pośredni 1,2-dichloropropanu o stężeniu $0,2614 \text{ mg/ml}$. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 10 ml po: 50 μl (I seria), 250 μl (II seria), 1000 μl (III seria) roztworu pośredniego i dopełnienie rozpuszczalnikiem do kreski. W 1 ml tak przygotowanych roztworów zawierało się kolejno: 1,3 μg , 6,5 μg i 26,1 μg 1,2-dichloropropanu. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych techniką GC-MS. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych zestawiono w tabeli 2. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio w trybie SCAN: 4,34%; 4,92%; 4,68% oraz w trybie SIM: 2,98%; 4,84% i 2,35%.

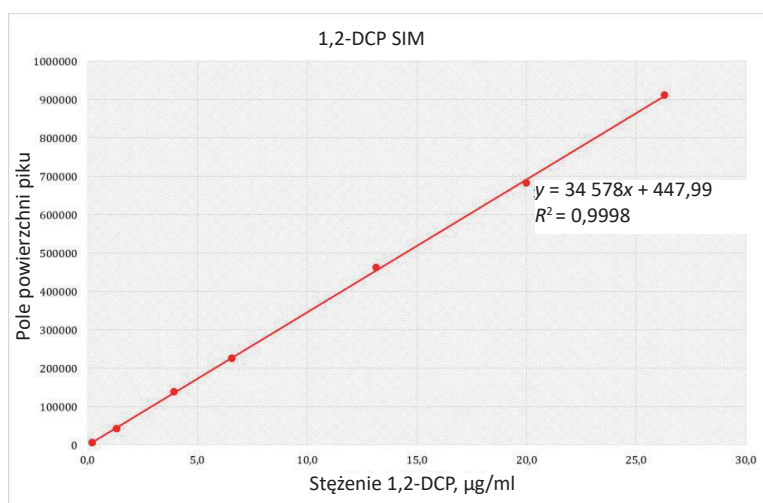
Badanie stopnia desorpcji

Do zbadania stopnia desorpcji 1,2-dichloropropanu z węgla aktywnego wykonano desorpcję dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. W tym celu dla każdego poziomu na sześć rurek pochłaniających

A)

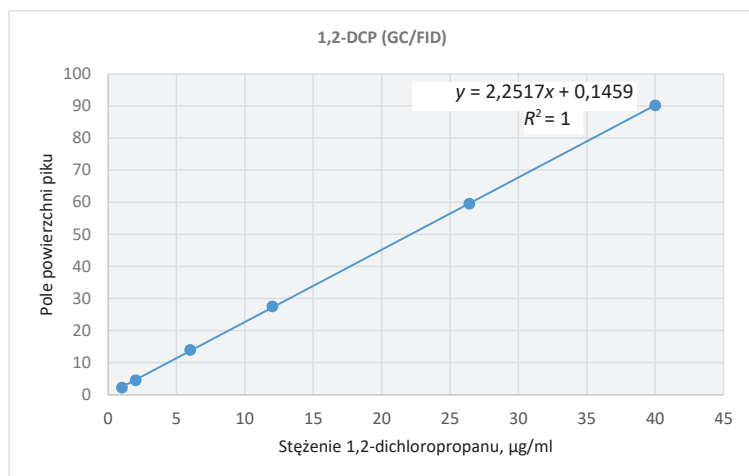


B)



Rycina 4. Wykres zależności powierzchni pików 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP) od jego stężeń w roztworach wzorcowych. GC-MS, kolumna HP-5 MS, A) SCAN, B) SIM

Figure 4. Graph of the dependence of peak areas on 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) concentrations in standard solutions. GC-MS, HP-5 MS column, A) SCAN, B) SIM



Rycina 5. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 1,2-dichloropropanu w roztworach wzorcowych. GC-FID, kolumna HP-624

Figure 5. Graph of the dependence of peak areas on 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) concentrations in standard solutions. GC-FID, HP-624 column

Tabela 2. Wyniki precyzji (powtarzalności) oznaczeń 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP). GC-MS, kolumna HP-5MS
Table 2. Results of precision (repeatability) determinations of 1,2-dichloropropane (1,2-DCP). GC-MS, HP-5MS column

Numer serii	Stężenie roztworu 1,2-DCP, µg/ml	Średnia powierzchnia pików (n = 8)	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %	Średni współczynnik zmienności dla zakresu, %
SCAN					
1	1,3	136 501,81	5 928,14	4,34	4,76
2	6,5	651 313,00	32 017,31	4,92	
3	26,1	2 662 404,44	132 485,82	4,98	
SIM					
1	1,3	44 056,56	1 312,43	2,98	3,55
2	6,5	200 678,88	9 718,53	4,84	
3	26,1	837 120,75	19 661,67	2,35	

na pierwsze warstwy sorbentu (100 mg) naniesiono po: 1,0 µl; 5,0 µl; 10,0 µl roztworu 1,2-dichloropropanu o stężeniu 2,614 mg/ml. Rurki pochłaniające pozostawiono w warunkach laboratoryjnych na 120 min. Następnie warstwę z pochłoniętym 1,2-dichloropropanem wymywano z disiarczku węgla przy użyciu 1 ml 2-procentowego roztworu metanolu przez 30-minutowe wytrząsanie. Uzyskane w ten sposób roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Dodatkowo dla każdego poziomu przygotowano po trzy roztwory porównawcze o stężeniach: 2,6 µg/ml; 13,1 µg/ml i 26,1 µg/ml. Wyniki badań wydajności desorpcji podano w tabeli 3. Średni współczynnik desorpcji dla 1,2-dichloropropanu wynosi 0,99 (SCAN) i 0,98 (SIM).

Badanie trwałości roztworów

Trwałość pobranych próbek powietrza, jak również przygotowanych roztworów badano w zależności

od czasu ich przechowywania w chłodziarce. Do badania trwałości roztworów pozostawiono w chłodziarce roztwór 1,2-dichloropropanu w mieszaninie metanolu z disiarczkiem węgla o stężeniach 1,3 µg/ml i 13,2 µg/ml. Wyniki badań trwałości roztworów po: 1, 3, 6, 10 oraz 14 dniach przechowywania w chłodziarce przedstawiono w tabeli 4. Uzyskane wyniki wskazują, że roztwory 1,2-dichloropropanu przechowywane w temperaturze około 4°C są trwałe przez 1 dzień.

Badanie trwałości próbek powietrza

W celu zbadania trwałości próbek od czasu ich przechowywania przygotowano: dwanaście rurek pochłaniających z naniesionym na dłuższą warstwę po 1 µl roztworu 1,2-dichloropropanu o stężeniu 2,6 mg/ml (2,6 µg) oraz na kolejnych dwanaście po 5 µl roztworu 1,2-dichloropropanu o stężeniu 2,6 mg/ml (13 µg). Zamknięte zatyczkami rurki

Tabela 3. Wyniki badania desorpcji 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP) z węgla aktywnego. GC-MS, kolumna HP-5MS
Table 3. Results of 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) desorption tests from a activated carbon. GC-MS, HP-5MS column

Numer serii	Masa 1,2-DCP naniesiona na węgiel aktywny, µg	Średnia powierzchnia pików roztworów po desorpcji (n = 6)	Średnia powierzchnia pików roztworów porównawczych (n = 3)	Średni współczynnik desorpcji	Współczynnik zmienności, %
SIM					
1	2,6	318 225,4	323 574,2	0,98	5,44
2	13,1	1 475 071,9	1 506 629	0,98	5,24
3	26,0	3 008 635,8	3 017 117,3	1,00	6,03
SCAN					
1	2,6	97 387,7	105 087,3	0,97	3,13
2	13,1	432 705,2	462 443,2	0,98	1,78
3	26,0	900 435,8	917 141	0,98	5,06

Tabela 4. Wyniki badania trwałości roztworów 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP) przechowywanych w chłodziarce (GC-MS SCAN)
Table 4. Results of a stability study 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) solutions stored in a refrigerator (GC-MS SCAN)

Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %	Zmiana powierzchni pików po przechowywaniu roztworów, %
Stężenie 1,2-DCP = 1,3 µg/ml					
0	149 625 150 746 159 147	153 172,6	5204,20	3,40	–
1	157 064 145 394 140 161	147 539,67	8653,37	5,87	-3,68
3	118 344 125 231 116 620	120 065	4556,17	3,79	-21,61
6	122 791 150 926 124 923	132 880	15 664,61	11,79	-13,25
10	117 163 125 760 121 328 175 179 175 690	121 417	4299,19	3,54	-20,73
Stężenie 1,2-DCP = 13,2 µg/ml					
0	151 5519 152 5775 152 0672	1 520 655,33	5128,02	0,34	–
1	1 526 442 1 460 893 1 556 684	1 514 673,0	48 968,0	3,23	-0,39
3	1 626 406 1 406 456 1 430 493	1 487 785,00	120 649,41	8,11	-2,16
6	1 511 566 1 542 765 1 178 951	1 411 094,00	201 646,04	14,29	-7,20
10	1 121 558 1 153 446 1 160 497 1 727 494 1 714 298	1 145 167,00	20 747,72	1,81	-24,69

z naniesioną substancją umieszczono w chłodziarce. Próbkę (po trzy sztuki) analizowano w dniu przygotowania oraz po 1, 7 i 14 dniach przechowywania. Wyniki przedstawiono w tabeli 5. Uzyskane wyniki wskazują, że próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 7 dni.

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami PN-EN 482. Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy (dziesięć

Tabela 5. Wyniki badania trwałości próbek przechowywanych w chłodziarce (GC-MS SCAN)

Table 5. Results of stability testing of samples stored in a refrigerator (GC-MS SCAN)

Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %	Zmiana powierzchni pików po przechowywaniu roztworów, %
Masa 1,2-DCP naniesiona na węgiel aktywny = 2,6 µg					
0	332 349	313 028,5	18 165,9	5,80	–
	289 604				
	296 389				
	324 725				
	329 244				
	305 860				
1	316 905	322 148,6	12 573,3	3,90	2,91
	341 520				
	305 390				
	331 692				
	325 904				
	320 674				
7	314 125	307 524,8	13 318,9	4,33	-1,76
	319 225				
	282 051				
	308 255				
	315 007				
	306 486				
14	298 336	291 618,67	8728,75	2,99	-6,84
	299 066				
	299 625				
	289 854				
	282 988				
	279 843				
Masa 1,2-DCP naniesiona na węgiel aktywny = 13 µg					
0	1 526 442	1 486 644,5	54 727,5	3,68	–
	1 460 893				
	1 556 684				
	1 516 578				
	1 444 243				
	1 415 027				
1	1 461 895	1 473 952,5	65 691,9	4,46	-0,85
	1 511 675				
	1 427 507				
	1 444 705				
	1 587 693				
	1 410 240				
7	1 525 641	1 473 378,2	60 646,2	4,12	-0,89
	1 539 630				
	1 408 054				
	1 510 241				
	1 400 172				
	1 456 531				
14	1 324 552	1 274 621,5	68 659,5	5,39	-14,26
	1 298 392				
	1 374 135				
	1 215 304				
	1 200 284				
	1 235 062				

Tabela 6. Parametry metody oznaczania 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP), (GC-MS)**Table 6.** Parameters of the 1,2-dichloropropane (1,2-DCP) determination method (GC-MS)

Badany parametr	Wyznaczona wartość	
Zakres pomiarowy	0,2 ÷ 26,3 µg/ml (0,07 ÷ 8,8 mg/m ³)	
Tryb monitorowania jonów	SCAN	SIM
Współczynnik korelacji krzywej wzorcowania, <i>r</i>	0,9999	0,9999
Współczynnik desorpcji	0,99	0,98
Granica wykrywalności, LOD, ng/ml	83	25,5
Granica oznaczalności, LOQ, ng/ml	249	76,5
Całkowita precyzja badania, %	6,9	6,13
Względna niepewność złożona	14,8	13,2
Niepewność rozszerzona (dla poziomu ufności 95% i współczynnika rozszerzenia <i>k</i> = 2)	28,5	26,5

niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji 1,2-dichloropropanu) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Opracowana metoda spełnia wymagania stawiane procedurom oznaczania stężeń substancji w powietrzu na stanowiskach pracy (tab. 6).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań wykazano, że zastosowanie metody oznaczania chromatografii gazowej z detektorem płomienio-jonizacyjnym i użycie kolumny HP-624 umożliwia oznaczanie 1,2-dichloropropanu (1,2-DCP) w zakresie stężeń 1,3 ÷ 40 µg/ml, co dla próbki powietrza o objętości 3 l odpowiada zakresowi 0,43 ÷ 13,3 mg/m³, tj. 1/10 ÷ 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia. Wykorzystanie chromatografii gazowej ze spektrometrią mas pozwala oznaczyć sześciokrotnie niższe stężenie 1,2-dichloropropanu, tj. 0,2 µg/ml. Ze względu na działanie rakotwórcze 1,2-dichloropropanu do oznaczania tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy wybrano metodę chromatografii gazowej z detekcją spektrometrii mas. Metoda polega na adsorpcji par 1,2-dichloropropanu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną metanolu w disiarczku węgla (2%) i analizie chromatograficznej (GC-MS) otrzymanego roztworu. Zastosowanie do analizy kolumny HP-5MS pozwoliło na selektywne oznaczenie 1,2-dichloropropanu w obecności: disiarczku węgla, metanolu, 1,1-dichloropropenu, 1,2-dichloropropenu, 1,3-dichloropropenu, 1,1,2-trichloroetanu, 1,3-dichloropropanu, 1,2-dibromoetanu,

1,1,1,2-tetrachloroetanu, 1,1,2,2-tetrachloroetanu, 1,2,3-trichloropropanu, 1,2-dibromo-3-chloropropanu, heksachloro-1,3-butadienu. Przy wykorzystaniu kolumny HP-5MS 1,2-dichloropropan nie może być oznaczany w obecności trichloroetanu. Metoda umożliwia oznaczanie 1,2-dichloropropanu w zakresie stężeń 0,2 ÷ 26,3 µg/ml (0,07 ÷ 8,8 mg/m³), tj. 1/20 ÷ 2 wartości zaproponowanego najwyższego dopuszczalnego stężenia. W tym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. Wyznaczono takie parametry walidacyjne, jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita i niepewność rozszerzona.

Procedurę analityczną oznaczania 1,2-dichloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

- ECHA, European Chemicals Agency (2023). Annex 1 for evaluation of limit values for 1,2-dichloropropane at the workplace. Prepared by the European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/pl/oels-activity-list/-/substance-rev/69511/term> [dostęp: 20.03.2025].
- ECHA, European Chemicals Agency (2025). 1,2-Dichloropropane. <https://echa.europa.eu/pl/brief-profile/-/briefprofile/100.001.048> [dostęp: 17.03.2025].
- ECHA CHEM (2025). ECHA's new public chemicals database with information from all REACH registrations received by the Agency. Substance 1,2-dichloropropane. <https://chem.echa.europa.eu> [dostęp: 20.03.2025].
- Foley G.D. (1994). Propylene dichloride. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH). Method no: 1013. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
- GESTIS (2025). Substance database BG Institute for Occupational Safety and Health, Sankt Augustin, Germany. 1,2-Dichloropropane. <https://gestis-database.dguv.de/data?name=013500> [dostęp: 20.03.2025].
- EPA, Environmental Protection Agency (1999). Method TO-15 determination of volatile organic compounds (VOCs). In air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Compendium of methods for toxic organic air pollutants. U. S. Environmental Protection Agency, EPA 625/R-96/010b. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf> [dostęp 26.03.2025].
- Jia C., Fu X. (2017). Diffusive uptake rates of volatile organic compounds on standard ATD tubes for environmental and workplace applications. *Environments* 4(4), 87.
- Miażek-Kula M. (1997). 1,2-Dichloropropan – metoda oznaczania. *Podst. Met. Oceny Środow.* Pr. 17, 36–40.
- Naldzhiev D., Mumovic D., Strlic M. (2022). Systematic evaluation of 1,2-dichloropropane emissions from do-it-yourself spray foam insulation products. *Building Environ.* 207, 1–7. DOI: 10.1016/j.buildenv.2021.108439.
- Park C.-S., Kim H.-S., Ahn Y.-S. i in. (2020). Validation of urinary 1,2-dichloropropane concentration as a biological exposure index for workers exposed to 1,2-dichloropropane. *Ann. Occup. Environ. Med.* 32, e24. DOI: 10.35371aoem.2020.32.e24.
- PN-EN 482:2021 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężeń czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.
- PubChem (2025). 1,2-Dichloropropane (compound). National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894. PubChem Compound Summary for CID 6567, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6564> [dostęp: 20.03.2025].
- REACH (2006). Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE ze zm. *Dz. Urz. L* 396 z 30.12.2006 ze zm.
- Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU* 2018 poz. 1286 ze zm.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). *Dz. Urz. UE L* 353 z 31.12.2008 r. ze zm.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1,2-DICHLOROPROPANU NA STANOWISKACH PRACY Z ZASTOSOWANIEM CHROMATOGRAFU GAZOWEGO ZE SPEKTROMETRIĄ MAS

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 1,2-dichloropropanu (numer CAS: 78-87-5) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu gazowego ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,2-dichloropropanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,07 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 3 l).

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji zawartego w badanym powietrzu 1,2-dichloropropanu na węglu aktywnym, desorpcji roztworem metanolu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z użyciem wagi analitycznej z dokładnością co najmniej do $0,0002 \text{ g}$.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

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

5.1. 1,2-Dichloropropan

5.2. Disiarczek węgla

5.3. Metanol

5.4. Roztwór do desorpcji

Zmieszać metanol i disiarczek węgla w stosunku objętościowym 2: 98.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,2-dichloropropanu

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 27 μl (około 26,1 mg) 1,2-dichloropropanu, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem do desorpcji wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładne stężenie 1,2-dichloropropanu w roztworze. Stężenie 1,2-dichloropropanu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 2,63 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez 1 dzień.

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni 1,2-dichloropropanu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5, uzupełnić do kreski roztworem do desorpcji wg punktu 5.4 i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładne stężenie 1,2-dichloropropanu w roztworze. Stężenie 1,2-dichloropropanu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,263 mg/ml.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze 1,2-dichloropropanu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 8 μl ; 50 μl ; 150 μl ; 250 μl ; 500 μl ; 760 μl i 1000 μl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.6, uzupełnić do kreski roztworem do desorpcji wg punktu 5.4 i wymieszać. Zawartość 1,2-dichloropropanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio około: 0,21 μg ; 1,32 μg ; 3,95 μg ; 6,57 μg ; 13,15 μg ; 19,99 μg ; i 26,30 μg .

Roztwory przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 1 dzień.

5.8. Gazy sprężone do chromatografu
Jako gaz nośny stosować hel o czystości wg instrukcji do chromatografu.

5.9. Węgiel aktywny
Węgiel aktywny z orzecha kokosowego o uziarnieniu od 0,5 mm do 1 mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel suszyć przez 3 h w suszarce w temperaturze 160°C.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf gazowy
Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas.

6.2. Kolumna chromatograficzna
Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdzielanie 1,2-dichloropropanu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm.

6.3. Pompa ssąca
Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

6.4. Naczynka do desorpcji
Naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami.

6.5. Rurki pochłaniające
Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego o uziarnieniu 0,5 ÷ 1 mm (warstwa dłuższa zawierająca 100 mg węgla aktywnego i warstwa krótsza zawierająca 50 mg węgla aktywnego), rozdzielone i ograniczone np. włóknem szklanym.

Dopuszcza się stosowanie rurek pochłaniających przygotowanych w laboratorium. Stosować rurki szklane o długości około 100 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane zatyczkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, poli(chlorku winylu).

W przypadku samodzielnego przygotowywania rurek pochłaniających w laboratorium, w szklanej rurce pochłaniającej umieścić na przewężeniu w dłuższej części rurki przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg węgla aktywnego wg punktu 5.9, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać

100 mg węgla aktywnego wg punktu 5.9 i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

6.6. Strzykawki do cieczy
Strzykawki do cieczy o pojemności 5 µl ÷ 1 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.5. przepuścić do 3 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 100 ml/min. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielanie 1,2-dichloropropanu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2 przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 4°C (5 min)
 - przyrost temperatury 10°C/min
 - temperatura końcowa 120°C (2 min)
- temperatura dozownika 280°C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,0 ml/min
- dzielnik próbki 10: 1
- objętość nastrzyku dozowanej próbki 1 µl
- temperatura linii transferowej 230°C
- tryb monitorowania wybranych jonów SIM
- monitorowane jony 63 m/z i 41 m/z.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowania

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych 1,2-dichloropropanu wg punktu 5.7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić

krzywą wzorcowania, odkładając na osi odciętych zawartość 1,2-dichloropropanu w 1 ml roztworu wzorcowego, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające związkowi średnie pole powierzchni pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza każdą warstwę węgla aktywnego przesytać oddzielnie z rurki pochłaniającej wg punktu 6.5 do naczynek do desorpcji wg punktu 6.4. Następnie dodać strzykawką po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4, naczynka szczelnie zamknąć i wstrząsać ich zawartością przez 30 min w wytrząsarce. Roztwór znad dłuższej warstwy węgla aktywnego badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatografów powierzchnie pików 1,2-dichloropropanu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość 1,2-dichloropropanu w 1 ml badanego roztworu, w mikrogramach, odczytać z krzywej wzorcowania.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 1,2-dichloropropanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. Zawartość 1,2-dichloropropanu oznaczona w krótszej warstwie węgla aktywnego nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie węgla. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek do desorpcji wg punktu 6.4 przesytać węgiel aktywny z dłuższej (100 mg) warstwy z rurek pochłaniających wg punktu 6.5. Następnie dodać po 5 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.5. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę węgla aktywnego. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.6 po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. Naczynka ponownie zamknąć i wstrząsać ich zawartością przez 30 min. Jednocześnie wykonać oznaczanie 1,2-dichloropropanu co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4 po 5 µl

roztworu podstawowego wg punktu 5.5. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8.

Współczynnik desorpcji 1,2-dichloropropanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{(P_d - P_o)}{P_p}$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 1,2-dichloropropanu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,2-dichloropropanu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia pików 1,2-dichloropropanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1,2-dichloropropanu ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających wg punktu 6.5.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,2-dichloropropanu (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 1,2-dichloropropanu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego, odczytana z krzywej wzorcowania, w mikrogramach,
- m_2 – masa 1,2-dichloropropanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego, odczytana z krzywej wzorcowania, w mikrogramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- $\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wg rozdziału 11.

