

Chlorobenzen

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Chlorobenzene

Determination in workplace air

dr inż. ANNA JEŻEWSKA
<https://orcid.org/0000-0002-8765-4079>
e-mail: anjez@ciop.pl
inż. AGNIESZKA WOŹNICA
<https://orcid.org/0000-0001-5335-5970>
e-mail: agwoz@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 108-90-7

Słowa kluczowe: chlorobenzen, metoda analityczna, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Keywords: chlorobenzene, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air, health sciences, environmental engineering.

Streszczenie

Chlorobenzen jest bezbarwną łatwopalną cieczą o lekkim zapachu migdałów. W przemyśle jest stosowany jako rozpuszczalnik: żywic, farb i tłuszczów, surowiec do produkcji tworzyw sztucznych, a także do produkcji fenolu, aniliny i nitrobenzenu. Chlorobenzen działa drażniąco na skórę i szkodliwie w następstwie wdychania. Długotrwałe narażenie wpływa na ośrodkowy układ nerwowy.

Celem pracy była nowelizacja normy PN-Z-04022-03:2001 przeprowadzona zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Metoda została opracowana w zakresie stężeń od 1/10 do 2 wartości NDS.

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w kolumnę kapilarną HP-5 (30 m × 0,32 mm, 0,25 μm). Metoda polega na: adsorpcji par chlorobenzenu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Zastosowanie do analizy kolumny HP-5 pozwala na selektywne oznaczanie chlorobenzenu w obecności: disiarczku węgla, aniliny, fenolu i nitrobenzenu. Zakres pomiarowy wynosi $2,3 \div 46 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 15 l. Granica wykrywalności (LOD) tej metody wynosi 6,75 ng/ml, a granica oznaczalności (LOQ) – 20,25 ng/ml.

Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowana metoda oznaczania chlorobenzenu została zapisana 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.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, dofinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Summary

Chlorobenzene is a colorless, flammable liquid that has an almond-like odor. It is used in industry as a solvent: resins, paints and fats, raw material for the production of plastics, as well as for the production of phenol, aniline and nitrobenzene. Occupational exposure to chlorobenzene vapors can occur through inhalation, absorption through the skin or ingestion. Harmful if inhaled, it causes skin irritation. Long-term exposure affects the central nervous system. The study aimed to amend Standard No. PN-Z-04022-03:2001 withdrawn from the Polish set of standards, and to validate the method for determining concentrations of chlorobenzene in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard No. PN-EN 482. The study was performed using a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a capillary column HP-5 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm). This method is based on the adsorption of chlorobenzene vapors on activated charcoal, desorption with carbon disulfide, and analyzed by GC-FID. Application

of HP-5 column allows selective determination of chlorobenzene in the presence of carbon disulfide, aniline, phenol and nitrobenzene. The measurement range was 2.3–46 mg/m³ for a 15-L air sample. Limit of detection: 6.75 ng/ml and limit of quantification: 20.25 ng/ml. The analytical method described in this paper enables selective determination of chlorobenzene in workplace atmosphere in the presence of other solvents at concentrations from 2.3 mg/m³ (1/10 MAC value). The method is characterized by good precision and accuracy and it meets the criteria for the performance of procedures for measuring chemical agents, listed in Standard No. EN 482. The method may be used for assessing occupational exposure to chlorobenzene and the associated risk to workers' health. The developed method of determining chlorobenzene has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

WPROWADZENIE

Chlorobenzen jest bezbarwną cieczą o lekkim zapachu migdałów. Rozpuszcza się w: etanolu, eterze dietylowym i innych rozpuszczalnikach organicznych. Chlorobenzen jest dobrym rozpuszczalnikiem: farb, żywic i tłuszczów (GESTIS 2018; Starek 2007).

W Polsce chlorobenzen jest produkowany w PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym, w wyniku bezpośredniego chlorowania benzenu. Z chlorobenzenu wytwarzane są: fenol, nitrobenzen i anilina. W przemyśle farmaceutycznym chlorobenzen jest stosowany do syntezy leków na: osteoporozę, epilepsję oraz na raka tarczycy i wątroby, a także do wytwarzania paracetamolu i witaminy B6. Jest stosowany także do produkcji tworzyw sztucznych i agrochemikaliów (PCC Rokita...; Starek 2007).

Chlorobenzen działa drażniąco na błony śluzowe i skórę. W dużych stężeniach wykazuje silne działanie na ośrodkowy układ nerwowy z objawami przednarkotycznymi i narkotycznymi (utrata przytomności). Nie wykazuje działania rakotwórczego na ludzi (GESTIS 2018; HSDB 2015). Substancji tej przypisano następujące zwroty zagrożenia (Rozporządzenie... 2008):

- H226: łatwopalna ciecz i pary,
- H332: działa szkodliwie w następstwie wdychania,
- H315: działa drażniąco na skórę,

- H411: działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla chlorobenzenu wynosi 23 mg/m³, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 70 mg/m³ (Rozporządzenie... 2018).

Do oznaczania zawartości chlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy jest stosowana metoda, która w 2001 r. stała się Polską Normą PN-Z-04022-03:2001 (Wróblewska, Jakubowska 1998). W tej normie chlorobenzen oznacza się z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metoda polega na: adsorpcji par chlorobenzenu na węglu aktywnym, wyekstrahowaniu go disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Metoda umożliwia oznaczanie 10 mg chlorobenzenu w 1 m³ powietrza, co stanowi około 1/2 wartości NDS. Z tego powodu oraz dlatego, że nie spełnia wymagań dotyczących procedur pomiarów czynników chemicznych podanych w normie PN-EN 482, norma PN-Z-04022-03:2001 w wyniku przeglądu przeprowadzonego w 2017 r. przez Komitet Techniczny nr 159 (działający przy Polskim Komitecie Normalizacyjnym), została skierowana do nowelizacji. Nowelizacja

normy PN-Z-04022-03:2001 jest przeprowadzana w celu umożliwienia oznaczania stężeń chlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 (Hewlett-Packard, Niemcy) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz automatycznym podajnikiem próbek. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. W badaniu stosowano kolumnę kapilarną typu HP-5 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 μm (Agilent Technologies, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Gilian LFS (Sensidyne, USA) o zakresie pracy 1 ÷ 350 ml/min (0,06 ÷ 21 l/h). Do przeprowadzenia desorpcji analitów z sorbentów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

Odczynniki i materiały

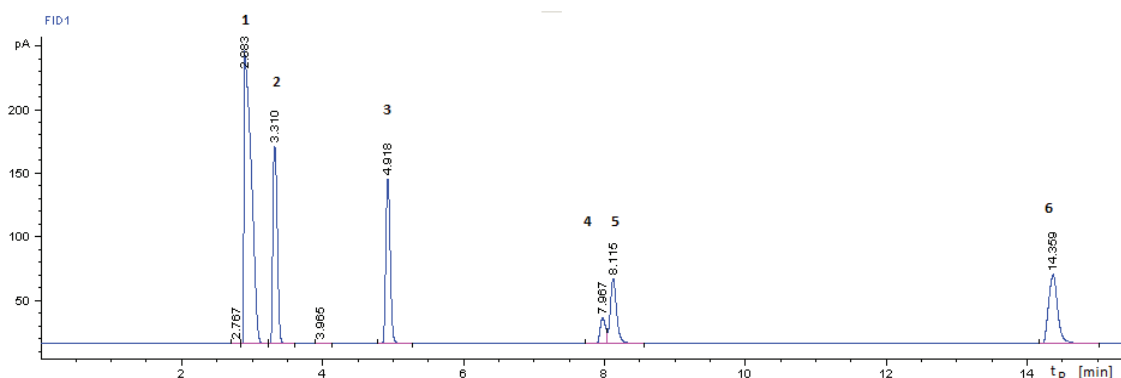
W badaniach korzystano z następujących odczynników: chlorobenzen, anilina, nitrobenzen (Merck, Niemcy), disiarczek węgla, fenol (Sigma-Aldrich, Niemcy), benzen (J.T. Baker, Holandia). Do badań używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto stosowano: rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (100/50 mg), (Zakład Usługowo Produkcyjny „Analytik”, Polska), naczynka do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi (wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania), szkło laboratoryjne oraz strzykawki do ciecchy.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

Warunki oznaczania chromatograficznego dla chlorobenzenu ustalono na podstawie przeprowadzonych badań z zastosowaniem kolumny kapilarnej HP-5. Temperatura kolumny wynosiła 80 °C. Strumień objętości gazu nośnego (helu) ustalono na 1 ml/min. Próbkę o objętości 1 μl wprowadzano do dozownika aparatu o temperaturze 250 °C, stosunek dzielenia próbki ustalono na 10: 1. Temperatura detektora

FID wynosiła 280 °C, strumień objętości wodoru 40 ml/min oraz strumień objętości powietrza 450 ml/min. W tych warunkach chlorobenzen może być oznaczany w obecności: disiarczku węgla, benzenu, aniliny, fenolu i nitrobenzenu. Chromatogram roztworu wzorcowego chlorobenzenu w obecności substancji współwystępujących przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego chlorobenzenu i substancji współwystępujących. Kolumna HP-5, temperatura kolumny 80 °C, detektor FID: 1) disiarczek węgla, 2) benzen, 3) chlorobenzen, 4) fenol, 5) anilina, 6) nitrobenzen

Pobieranie próbek powietrza

W metodzie przyjęto taki sam sposób pobierania próbek powietrza (z zastosowaniem rurek szklanych wypełnionych dwiema warstwami węgla aktywnego (100 mg i 50 mg)), jaki zastosowano w normie podlegającej nowelizacji, natomiast zwiększono objętość powietrza przepuszczanego przez próbnik z 5 do 15 litrów oraz ilość disiarczku węgla stosowanego do desorpcji z 0,5 do 1 ml. W celu sprawdzenia, czy założony sposób pobierania próbek powietrza jest odpowiedni, przeprowadzono następujące badania: na włókno szklane znajdujące się (w rurkach pochła-

niających) przed 100-miligramową warstwą węgla aktywnego naniesiono po 2 i 3 µl czystej substancji (stężenie chlorobenzenu odpowiadające około 6 i 9 NDS) i przez rurki przepuszczano 15 l powietrza ze stałym strumieniem objętości: 5 i 15 l/h. Roztwory uzyskane po desorpcji disiarczkiem węgla z pierwszej i drugiej warstwy węgla aktywnego oznaczano chromatograficznie w warunkach opisanych wcześniej. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że chlorobenzen zatrzymuje się w pierwszej warstwie węgla aktywnego. W drugiej zabezpieczającej warstwie węgla nie stwierdzono obecności chlorobenzenu.

Tabela 1.

Przykładowe wyniki adsorpcji chlorobenzenu na węglu aktywnym. Kolumna HP-5, temperatura kolumny 80 °C, detektor FID

Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Czas pochłaniania, h	Przybliżone stężenie substancji w powietrzu, mg/m ³	Powierzchnia pików chlorobenzenu w roztworach po desorpcji (wg wskazań integratora)		Zawartość substancji w II warstwie (w % ilości oznaczonej w pierwszej warstwie)
			I warstwa	II warstwa	
15	1	150	2 779,1	–	–
			2 935,7	–	
15	1	220	4 520,5	–	–
			4 505,6	–	
5	3	150	3 416,1	–	–
			3 357,3	–	
5	3	220	4 553,5	–	–
			4 558,2	–	

Badania adsorpcji/desorpcji

Badanie stopnia desorpcji chlorobenzenu z węgla aktywnego przeprowadzono w następujący sposób: do sześciu rurek pochłaniających, na włókno szklane umieszczone przed 100-miligramową warstwą węgla aktywnego, nanoszono w trakcie pobierania próbek powietrza po 1 µl roztworu chlorobenzenu w disiarczku węgla o stężeniu 35,8 mg/ml, co odpowiadało 35,8 µg chlorobenzenu. Do kolejnych sześciu rurek dodano po 10 µl tego samego roztworu chlorobenzenu w disiarczku węgla, co odpowiadało 358 µg chlorobenzenu, a do kolejnych sześciu rurek dodano po 10 µl roztworu chlorobenzenu w disiarczku węgla o stężeniu 71,6 mg/ml, co odpowiadało 716 µg chlorobenzenu. Przez rurki przepuszczano 15 litrów powietrza ze strumieniem objętości 2,5 l/h. Następ-

nie przeprowadzono desorpcję chlorobenzenu disiarczkiem węgla (1 ml) z pierwszej warstwy węgla i z drugiej warstwy zabezpieczającej. Po 30-minutowym wytrząsaniu uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. Drugie zabezpieczające warstwy węgla nie zawierały badanej substancji. Wykonano także oznaczenie chlorobenzenu w roztworach porównawczych wykonanych w identyczny sposób, ale bez węgla aktywnego.

Na podstawie uzyskanych wyników (przedstawionych w tabeli 2.) wykazano, że disiarczek węgla może być stosowany jako desorbent chlorobenzenu z węgla aktywnego. Średni współczynnik desorpcji dla trzech poziomów stężeń wynosi 0,96.

Tabela 2.

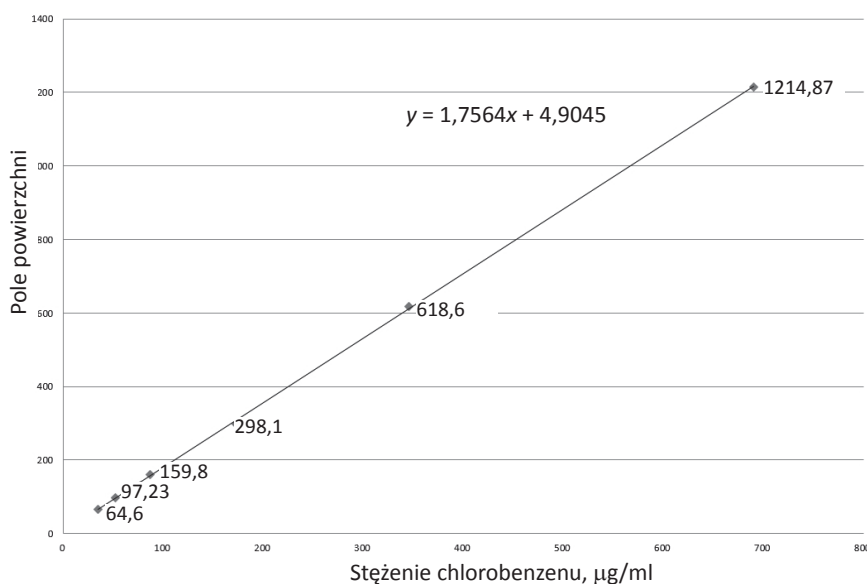
Badania stopnia desorpcji chlorobenzenu z węgla aktywnego. Kolumna HP-5, temperatura kolumny 80 °C, detektor FID

Masa chlorobenzenu naniesiona na węgiel, µg	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Średni współczynnik desorpcji
35,8	55,8	56,1	0,99
358	537,7	553,7	0,97
716	1 173,1	1 272,5	0,92

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla sześciu roztworów wzorcowych chlorobenzenu w disiarczku węgla w zakresie stężeń 34,5 ÷ 690 µg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 1 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności średniej powierzchni

pików chlorobenzenu od jego stężeń w roztworach wzorcowych. Wyniki przedstawiono na rysunku 2. Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 1,76. Współczynnik korelacji „r” charakteryzujący liniowość krzywej kalibracyjnej wynosi 0,9999.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia chlorobenzenu w disiarczku węgla. Kolumna HP-5, temperatura kolumny 80 °C, detektor FID

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych oceniono na podstawie analizy trzech serii po osiem roztworów roboczych o stężeniach kolejno: 34,5 (I seria); 345 (II seria) i 690 µg/ml (III seria). Po wykonaniu analizy chromatograficznej dla każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 3,55; 2,66 i 0,88%.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono według normy PN-EN 482. Granicę wykrywalności (*LOD*) i granicę oznaczalności (*LOQ*) wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji chlorobenzenu) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, *LOD* 6,75 ng/ml
(0,45 µg/m³)
- granica oznaczalności, *LOQ* 20,25 ng/ml
(1,35 µg/m³)

- współczynnik korelacji, *R* 0,9999
- całkowita precyzja badania, *V_c* 5,64%
- względna niepewność całkowita 13%
- niepewność rozszerzona 25%.

PODSUMOWANIE

Do oznaczania chlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy zastosowano taką samą technikę analityczną, jak w normie podlegającej nowelizacji.

Znowelizowana metoda polega na: adsorpcji par chlorobenzenu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu. Zastosowanie do analizy kolumny HP-5 pozwoliło na selektywne oznaczenie chlorobenzenu w obecności: disiarczku węgla, aniliny, fenolu i nitrobenzenu. Dobrano warunki oznaczania chromatograficznego umożliwiające oznaczanie chlorobenzenu w zakresie stężeń 2,3 ÷ 46 mg/m³, tj. od 1/10 do 2 wartości NDS zgodnie

z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 482. W tym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji. Wyznaczono takie parametry walidacyjne, jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita i niepewność rozszerzona.

Opracowaną metodę oznaczania chlorobenzenu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

GESTIS Substance database (2018). BG Institute for Occupational Safety and Health. Germany, Sankt Augustin.

HSDB (2015). Chlorobenzene. TOXNET – Toxicology Data Network. U.S. NIH – National Library of Medicine.

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników [Air purity protection – Sampling methods – Principles of air sampling in work place and interpretation of results].

PN-Z-04022-03:2001 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości chlorobenzenu – Oznaczanie chlorobenzenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [Polish standard].

PCC Rokita SA. Chlorobenzene. Broszura [dostęp: 16.03.2018; <https://www.products.pcc.eu/pl/id/8842/chlorobenzene>].

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 [Polish legal act].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie WE nr 1907/2006. [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006]. Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r. ze zm.

Starek A. (2007). Chlorobenzene. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [Chlorobenzene. Documentation of proposed values of occupational exposure limits]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] 3(53), 41–58.

Wróblewska-Jakubowska K. (1998). Chlorobenzene [Chlorobenzene]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [Principles and Methods of Assessing the Working Environment] 19, 35–49.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA CHLOROBENZENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości chlorobenzenu (nr CAS: 108-90-7) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie chlorobenzenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 2,3 mg/m³.

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 zawartych w badanym powietrzu par chlorobenzenu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

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

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

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi 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.

4.1. Chlorobenzen

4.2. Disiarczek węgla

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy chlorobenzenu

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 16 µl (około 17,25 mg) chlorobenzenu wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wy-

mieszać. Stężenie chlorobenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 1,725 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość chlorobenzenu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w szczelnie zamkniętej kolbie, w chłodziarce, jest trwały przez 7 dni.

4.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,15; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość chlorobenzenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio około: 34,5; 51,75; 86,25; 172,5; 345 i 690 µg.

Roztwory przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach, w chłodziarce, są trwałe przez 7 dni.

4.5. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do ważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 30 µl (około 34,5 mg) chlorobenzenu wg punktu 4.1., zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie chlorobenzenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 34,5 mg/ml.

4.6 Gazy sprężone do chromatografu

Hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

4.7 Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg) rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym. Każdą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 10.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz wymieniony niżej:

5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie chlorobenzenu, np. kolumna kapilarna HP-5 o długości 30 m, o średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,25 µm.

5.3. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 µl ÷ 1 ml.

5.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczyniek.

5.5. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. Do oceny warunków pracy z NDS, w miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 4.7., przepuścić do 15 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 15 l/h. Do oceny warunków pracy z NDSCh przepuścić 1,25 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 5 l/h.

Pobrane próbki, przechowywane w temperaturze pokojowej, zachowują trwałość przez 7 dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział chlorobenzenu od substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 5.2. oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny 80 °C
- temperatura dozowania 250 °C
- temperatura detektora płomieniowo-jonizacyjnego 280 °C
- strumień objętości gazu nośnego (helu) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 10: 1
- dozowanie próbki 1 µl.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych chlorobenzenu wg punktu 4.4. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików

według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość chlorobenzenu w 1 mililitrze roztworów wzorcowych, w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczyniek wg punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 µl roztworu z dłuższej warstwy węgla i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików chlorobenzenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż ±5% wartości średniej. Zawartość chlorobenzenu w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej, w mikrogramach.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie chlorobenzenu w roztworze z krótszej warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczyniek wg punktu 5.4. wsypać węgiel aktywny z dłuższej (100 mg) warstwy rurki pochłaniającej wg punktu 4.7. Następnie dodać po 5 µl roztworu do desorpcji chlorobenzenu wg punktu 4.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. po 5 µl roztworu do desorpcji

chlorobenzenu wg punktu 4.5. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

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

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku chlorobenzenu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji chlorobenzenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku chlorobenzenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{2 \cdot (m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

m_1 – zawartość chlorobenzenu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – zawartość chlorobenzenu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

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

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana zgodnie z punktem 10.

