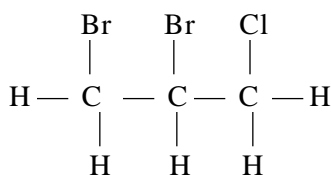


BARBARA ROMANOWICZ
JAN P. GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

1,2-Dibromo-3-chloropropan

– metoda oznaczania II

Numer CAS: 96-12-8



Słowa kluczowe: 1,2-dibromo-3-chloropropan, substancje rakotwórcze, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: 1,2-dibromo-3-chloropropane, cancerogenic substances, air analysis, workplace, gas chromatography

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń 1,2-dibromo-3-chloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na adsorpcji par 1,2-dibromo-3-chloropropanu na węglu aktywnym, desorpcji związku disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,01 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 1,2-dibromo-3-chloropropanu (dibromo-chloropropan, 3-chloro-1,2-dibromopropan, 1-chloro-2,3-dibromopropan, DBCP i BBCP):

- | | |
|-----------------------------------|--|
| – wzór chemiczny | C ₃ H ₅ Br ₂ Cl |
| – masa cząsteczkowa | 236,4 |
| – temperatura wrzenia | 196 °C (rozkład) |
| – temperatura topnienia | 6,7 °C |
| – temperatura zapłonu | 77 °C (metoda tygła otwartego) |
| – gęstość względna | 2,1 (w temp. 20 °C, woda = 1) |
| – gęstość względna par | 8,2 (powietrze = 1) |
| – gęstość względna mieszaniny par | |

z powietrzem w temperaturze 20 °C	1,01 (powietrze = 1)
– prężność par	0,1 kPa (w temp. 20 °C)
– próg wyczuwalności zapachu	0,097 ÷ 0,29 mg/m ³
– współczynnik podziału oktanol-woda	2,96
– klasyfikacja i oznakowanie:	T – substancja toksyczna; R25 – działa toksycznie w przypadku spożycia; R45 – może spowodować raka; R46 – może spowodować dziedziczne uszkodzenia genetyczne; R48/20/22 – działa szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową i po spożyciu, stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia w następstwie narażenia długotrwałego.

1,2-Dibromo-3-chloropropan (DBCP) należy do grupy chlorowcopochodnych nasyconych węglowodorów alifatycznych. Jest otrzymywany w wyniku reakcji addycji bromu do chlorku allilu. Chemicznie czysty 1,2-dibromo-3-chloropropan jest bezbarwną cieczą o nieprzyjemnym zapachu. Techniczny DBCP ma kolor od bursztynowego do ciemnobrązowego. Jest substancją palną, pary 1,2-dibromo-3-chloropropanu są cięższe od powietrza. Podczas ogrzewania do temperatury wrzenia 1,2-dibromo-3-chloropropan ulega rozkładowi z wydzielaniem: bromowodoru, chlorowodoru i tlenku węgla. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie, natomiast dobrze rozpuszcza się w: węglowodorach alifatycznych i aromatycznych, dichloropropanie, acetonie, alkoholach oraz olejach. Jest stabilny w środowisku obojętnym lub kwaśnym, natomiast w środowisku alkalicznym ulega hydrolizie do alkoholu 2-bromoallilowego. W obecności wody reaguje z: glinem, magnezem, cyną oraz stopami wymienionych metali. Może niszczyć niektóre rodzaje gumy i powłok ochronnych.

Narażenie zawodowe na 1,2-dibromo-3-chloropropan może mieć miejsce podczas jego produkcji oraz podczas stosowania związku jako półproduktu w syntezie organicznej, m.in. do produkcji środków zmniejszających palność. W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych DBCP był powszechnie stosowany w rolnictwie jako pestycyd, nematocyd (środek nicieniobójczy) i fumigant (środek do oddymiania gleby). Pod koniec lat siedemdziesiątych w wielu państwach wprowadzono całkowity zakaz stosowania tego związku; w Polsce żaden z obecnie dopuszczonych do obrotu i stosowania środków ochrony roślin nie zawiera 1,2-dibromo-3-chloropropanu.

W Polsce nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 1,2-dibromo-3-chloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy, natomiast zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia 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
- substancja mutagenna kategorii 2.

PROCEDURA ANALITYCZNA – II

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par 1,2-dibromo-3-chloropropanu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Najmniejsze stężenie 1,2-dibromo-3-chloropropanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi:

- 0,0025 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 400 l
- 0,01 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 100 l.

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 – normą PN-Z-04008-7:2002 /Az1:2004.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 1,2-dibromo-3-chloropropanu na węglu aktywnym, desorpcji związku disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się substancji wzorcowych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 1,2-Dibromo-3-chloropropan ≥ 97 -procentowy

Stosować 1,2-dibromo-3-chloropropan ≥ 97 -procentowy według punktu 4.1.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować disiarczek węgla według punktu 4.1.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,2-dibromo-3-chloropropanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 4,8 μ l (około 10 mg) 1,2-dibromo-3-chloropropanu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzor-

ca. Kolbę dopełnić do kreski disiarczkiem węgla i wymieszać. Obliczyć zawartość 1,2-dibromo-3-chloropropanu w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 14 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze 1,2-dibromo-3-chloropropanu

Do sześciu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć w mikrolitrach: 1; 4; 7; 10; 15 i 20 roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., dopełnić disiarczkiem węgla do 1 ml i wymieszać. Zawartości 1,2-dibromo-3-chloropropanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą w mikrogramach: 1; 4; 7; 10; 15 i 20, co odpowiada stężeniom związku w zakresie: $0,01 (0,0025) \div 0,2 (0,05)$ mg w 1 m^3 powietrza przy pobieraniu próbek powietrza według punktu 8. i wykonaniu oznaczania według punktu 11.

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

5.5. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,7 \div 1$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 3 h, w temperaturze około 150°C . Używaną partię węgla należy zbadać chromatograficznie, czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji 1,2-dibromo-3-chloropropanu zgodnie z punktem 12.

5.6. Włókno szklane

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

5.7. Gazy sprężone do chromatografu

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

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

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

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział 1,2-dibromo-3-chloropropanu od innych, występujących jednocześnie w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną ((5%-Phenyl)-methylsilicone), długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu $1,8 \mu\text{m}$.

6.3. Kolby

Stosować kolby szklane pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.4. Mikrostrzykawki

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

6.5. Pompa

Stosować pompę ssącą, umożliwiającą pobranie powietrza w strefie oddychania pracownika, ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

6.6. Naczynka

Stosować naczynka szklane, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką

bez otwierania naczynka i mieszczące po 100 mg sorbentu wg punktu 5.5. oraz 1 ml disiarczku węgla.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem w jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu lub poli(chlorku winylu), przygotowane według punktu 7.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. od strony przewężenia umieścić przegródkę z włókna szklanego wg punktu 5.6., wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.5. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy – krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg węgla aktywnego, rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym wg punktu 5.6. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć kapturkami. Można stosować dostępne w handlu rurki równoważne.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania 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 próbek zdjąć kapturki z rurki pochłaniającej, umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Przez rurkę pochłaniającą przepuścić: 100 ÷ 400 l badanego powietrza przy przepływie nie większym niż 60 l/h. Rurki z pobranymi próbkami, zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 20 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

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

- temperatura kolumny programowana
40 °C (4,5 min) → przyrost 10 °C /min → 180 °C (5 min)
- temperatura dozownika 170 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 5 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego 25 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min.

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

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą mikrostrzykawkę wg punktu 6.4. po 2 μ l roztworów roboczych wg punktu 5.4. i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9.

Przed pobraniem kolejnych roztworów strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości 1,2-dibromo-3-chloropropanu w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików. Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza w warunkach podanych w punkcie 8. należy przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.6. Następnie dodać po 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartość co pewien czas. Pobrać 2 μ l roztworu z nadłuższej warstwy węgla i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9. Oznaczenie z każdego roztworu wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość 1,2-dibromo-3-chloropropanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory z nadkrótszej warstwy węgla. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.6. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 10 μ l roztworu wzorcowego podstawowego 1,2-dibromo-3-chloropropanu wg punktu 5.3. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml disiarczku węgla i tak postępować jak z próbkami badanymi w warunkach podanych w punkcie 11. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 10 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3. do 1 ml disiarczku węgla oraz próbki kontrolnej zawierającej 100 mg stosowanego sorbentu i 1 ml disiarczku węgla.

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

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 1,2-dibromo-3-chloropropanu z chromatogramów roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików 1,2-dibromo-3-chloropropanu z chromatogramów roztworów kontrolnych
- P_p – średnia powierzchnia pików 1,2-dibromo-3-chloropropanu z chromatogramów roztworu porównawczego.

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

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,2-dibromo-3-chloropropanu (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 badanego 1,2-dibromo-3-chloropropanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa badanego 1,2-dibromo-3-chloropropanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji 1,2-dibromo-3-chloropropanu oznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną (HP-5, 30 m · 0,53 mm) wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną (5%-Phenyl)-methylsilicone o grubości filmu 1,8 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano dla 1,2-dibromo-3-chloropropanu następujące dane walidacyjne:

- | | |
|--|-------------------------|
| – zakres pomiarowy | 1 ÷ 20 $\mu\text{g/ml}$ |
| – granica wykrywalności, X_{gw} | 0,015 $\mu\text{g/ml}$ |
| – granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} | 0,0505 $\mu\text{g/ml}$ |
| – współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r | 0,9998 |
| – całkowita precyzja badania, V_c | 5,21% |
| – całkowita niepewność metody | 14,32%. |

BARBARA ROMANOWICZ, JAN P. GROMIEC

1,2-Dibromo-3-chloropropane – determination method II

A b s t r a c t

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

The determination limit of the method is 0.0025 mg/m^3 for 400 l air sample.