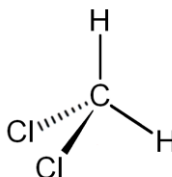


inż. AGNIESZKA WOŹNICA  
Centralny Instytut Ochrony Pracy –  
Państwowy Instytut Badawczy  
00-701 Warszawa  
ul. Czerniakowska 16

# Dichlorometan

– metoda oznaczania

Numer CAS: 75-09-2



---

**Słowa kluczowe:** dichlorometan, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

**Key words:** dichloromethane, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par dichlorometanu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 8,8 mg/m<sup>3</sup>.

## UWAGI WSTĘPNE

Dichlorometan (nr CAS: 75-09-2) jest bezbarwną cieczą o słodkawym, podobnym do chloroformu zapachu, której rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 20 °C wynosi 1,6% wag. W takich rozpuszczalnikach organicznych, jak: etanol, metanol, eter etylowy, aceton, tetrachlorek węgla i benzen, dichlorometan rozpuszcza się bez ograniczeń.

Dichlorometan jest otrzymywany na skalę przemysłową w wyniku reakcji metanolu z chlorowodorem. Związek jest powszechnie stosowany w przemyśle: chemicznym, włókienniczym, spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym, a także jako rozpuszczalnik oraz środek spieniający przy produkcji tworzyw poliuretanowych.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. (DzU nr 201, poz. 1674) wraz z załącznikiem z dnia 14 października 2005 r. dichlorometan jest sklasyfikowany jako substancja rakotwórcza kategorii 3 – substancja o możliwym działaniu rakotwórczym na człowieka oraz R-40 – ograniczone dowody działania rakotwórczego.

Głównymi skutkami działania dichlorometanu na człowieka są zaburzenia czynności ośrodkowego układu nerwowego i podwyższenie poziomu karboksyhemoglobiny we krwi. W przypadkach ostrych zatruc zawodowych do głównych objawów należą:

bóle i zawroty głowy, senność, otępienie, dreszcze, nudności, wymioty, biegunka, uczucie odrętwienia i mrowienia w kończynach, a nawet utrata przytomności. Dichlorometan w postaci cieczy działa silnie drażniąco na skórę.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra gospodarki i pracy z dnia 30 sierpnia 2007 r. (DzU nr 161, poz. 1142) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833) dla dichlorometanu wynosi: 88 mg/m<sup>3</sup>.

## **PROCEDURA ANALITYCZNA**

### **1. Zakres metody**

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości dichlorometanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie dichlorometanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 8,8 mg/m<sup>3</sup>.

### **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 par dichlorometanu na węglu aktywnym, desorpcji di-siarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

### **4. Wytyczne ogólne**

#### **4.1. Czystość odczynników**

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

#### **4.2. Dokładność ważenia**

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

#### **4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi**

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 ich unieszkodliwianiem.

### **5. Odczynniki, roztwory i materiały**

#### **5.1. Dichlorometan**

Stosować dichlorometan wg punktu 4.1.

## 5.2. Disiarczek węgla

Stosować disiarczek węgla wg punktu 4.1.

## 5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy dichlorometanu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 40  $\mu$ l (około 52,8 mg) dichlorometanu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć stężenie roztworu. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 5,28 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej 5 dni.

## 5.4. Roztwory wzorcowe robocze dichlorometanu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,250; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i wymieszać. Zawartość dichlorometanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi w miligramach odpowiednio: 0,0528; 0,066; 0,15; 0,3; 0,6 i 1,2.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 5 dni.

## 5.5. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 80  $\mu$ l (około 105,6 mg) dichlorometanu wg punktu 5.1., następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć stężenie roztworu. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 105,6 mg/ml.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej 5 dni.

## 5.6. Gazy sprężone do chromatografu

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

# 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

## 6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

## 6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział dichlorometanu od disiarczku węgla i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylenowego o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,5  $\mu$ m.

## 6.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 1000  $\mu$ l.

## 6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

## 6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

## 6.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (200 i 50 mg) rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Każ-

dą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 11., ustalając współczynnik desorpcji dla dichlorometanu.

## 7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zapisem w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.6. przepuścić do 6 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 1 l/h. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez 6 dni.

## 8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział dichlorometanu od disiarczku węgla oraz innych substancji jednocześnie występujących w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 6.2., przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

– temperatura kolumny programowana:	
– temperatura początkowa	55 °C
– przyrost temperatury	5 °C/min
– temperatura końcowa	100 °C
– temperatura dozownika	200 °C
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości helu przez kolumnę	2 ml/min
– strumień objętości wodoru	40 ml/min
– strumień objętości powietrza	400 ml/min
– dzielnik próbek	10 :1.

## 9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.4. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia mikrostrzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość dichlorometanu w 1 ml roztworów wzorcowych w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

## 10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu

6.3. po 1 ml desorbenta wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać po 2 µl roztworu z nad dłuższej warstwy sorbenta i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików dichlorometanu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż  $\pm 5\%$  tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

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

## 11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. przesypać dłuższą warstwę węgla aktywnego (200 mg) z rurki pochłaniającej wg punktu 6.6. Następnie dodać po 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.7. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml desorbenta wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.2. po 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Oznaczanie badanej substancji wykonać według punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla dichlorometanu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $P_d$  – średnia powierzchnia pików dichlorometanu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- $P_o$  – średnia powierzchnia pików o czasie retencji dichlorometanu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- $P_p$  – średnia powierzchnia pików dichlorometanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla dichlorometanu ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ( $d$ ). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii sorbenta.

## 12. Obliczanie wyniku oznaczania

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

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

w którym:

- $m_1$  – masa dichlorometanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- $m_2$  – masa dichlorometanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- $V$  – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- $d$  – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego zgodnie z punktem 11.

## INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett–Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett–Packard i programem ChemiStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną HP-FFAP o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z 2-nitrotrefalaniem glikolu polietylenowego, o grubości filmu 0,5  $\mu\text{m}$ .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	0,0528 ÷ 1,056 mg/ml (8,8 ÷ 176 mg/m <sup>3</sup> dla próbki powietrza 6 l)
– granica wykrywalności, $x_{\text{gw}}$	12,9 ng/ml
– granica oznaczania ilościowego, $x_{\text{ozn}}$	42,9 ng/ml
– współczynnik korelacji, $R$	0,9999
– całkowita precyzja badania, $V_c$	7,23%
– niepewność metody	32,94%.

*AGNIESZKA WOŹNICA*

### Dichloromethane – determination method

#### A b s t r a c t

A worker's exposure to airborne dichloromethane is determined by using an active charcoal tube (200/50 mg sections). Samples are collected at a maximum flow rate of 1 L/h until a maximum collection volume of 6 L is reached. After sampling the active charcoal tube is desorbed in carbon disulfide. Analysis is conducted with gas chromatography using a flame ionisation detector (GC-FID).

The working range is 8.8 to 176 mg/m<sup>3</sup> for a 6-L air sample.