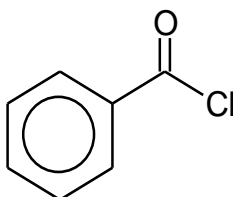


mgr inż. MAŁGORZATA KUCHARSKA
dr WIKTOR WESOŁOWSKI
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Chlorek benzoilu

– metoda oznaczania



Numer CAS: 98-88-4

Słowa kluczowe: chlorek benzoilu, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Keywords: benzoyl chloride, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń chlorku benzoilu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na adsorpcji par chlorku benzoilu na węglu aktywnym impregnowanym alkoholem butylowym, desorpcji toluenem i analizie chromatograficznej.

Oznaczalność metody wynosi 0,2 mg/m³ (dla próbki do oceny stężenia pułapowego o objętości 5 l).

UWAGI WSTĘPNE

Chlorek benzoilu (benzenecarbonyl chloride, benzoic acid chloride, alpha-chloroben-zaldehyde, benzyl chloride, CB) jest bezbarwną cieczą o ostrym, gryzącym zapachu. W środowisku wodnym chlorek benzoilu prawie natychmiast hydrolizuje do kwasu benzoowego i chlorowodoru, nawet przy niskim pH.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne chlorku benzoilu:

- | | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| – wzór sumaryczny | C ₇ H ₅ ClO |
| – masa cząsteczkowa | 140,57 |
| – temperatura wrzenia | 197,2 °C |
| – temperatura topnienia | -1,0 °C |
| – temperatura zapłonu | 72 °C (metoda tygła zamkniętego) |
| | 88 °C (metoda tygła otwartego) |

– gęstość względna	1,207 g/cm ³ w temp. 25 °C
– gęstość względna par	4,88 (powietrze = 1)
– prężność par	4,69 · 10 ⁻⁵ Pa (w temp. 25 °C)
– rozpuszczalność	rozkłada się w wodzie, etanolu i aminach; miesza się z eterem, benzenem, disiarczkiem węgla i olejami
– granice wybuchowości:	
- dolna	2,5% v/v
- górna	27,0% v/v.

Chlorek benzoilu jest stosowany do produkcji nadtlenu benzoilu, barwników, do acylacji alkoholi, fenoli i amin oraz jako odczynnik analityczny.

Pary chlorku benzoilu wykazują silne działanie łzawiące i drażniące oczy oraz błony śluzowe.

Chlorek benzoilu, zgodnie z tabelą 3.2. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 (DzUrz UE z dnia 31.12.2008 r. L 353), zaklasyfikowano jako:

- C – substancja żrąca
- R 34 – substancja powoduje oparzenia.

Proponowana w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia pułapowego (NDSP) chlorku benzoilu w powietrzu środowiska pracy wynosi 2,8 mg/m³, wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustalono.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania stężeń par chlorku benzoilu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie chlorku benzoilu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,1 mg/m³ (stężenie średnie ważone, próbka powietrza o objętości 10 l) lub 0,2 mg/m³ (stężenie pułapowe, próbka powietrza objętości 5 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 par chlorku benzoilu na węglu aktywnym impregnowanym alkoholem butylowym, desorpcji toluenem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się w rękawiczkach gumowych i w odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Chlorek benzoilu

Stosować według punktu 4.

5.2. Benzoesan butylu

Stosować według punktu 4.

5.3. Toluen

Stosować według punktu 4.

5.4. n-Butanol

Stosować według punktu 4.

5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel.

5.6. Roztwór wzorcowy bazowy chlorku benzoilu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 10 mg chlorku benzoilu (8 µl wzorca), a następnie 500 µl butanolu według punktu 5.4., pozostawić szczelnie zamkniętą kolbę na 30 min w celu przereagowania. Po tym czasie uzupełnić toluenem według punktu 5.3. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie chlorku benzoilu w roztworze.

Dopuszcza się stosowanie gotowego wzorca benzoesu butylu, wprowadzając odpowiednią ilość tej substancji wynikającą z mnożnika przeliczeniowego wynoszącego 1,268. Tym samym zamiast 10 mg chlorku benzoilu należy odważyć 12,7 mg (13 µl) benzoesu butylu według punktu 5.2. Po odważeniu odpowiedniej ilości benzoesu butylu uzupełnić kolbę do kreski toluenem według punktu 5.3. (etap, w którym dodawano butanol należy pominąć).

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany w chłodziarce i w szczelnie zamkniętej kolbie zachowuje trwałość przez 14 dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze chlorku benzoilu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do sześciu naczynek według punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.6. w mikrolitrach: 1; 2; 5; 10; 20 i 50, następnie uzupełnić toluenem według punktu 5.3. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartości chlorku benzoilu w 1 ml tych roztworów wynoszą w mikrogramach odpowiednio: 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20 i 50, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $0,1 \div 5 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory przygotowane według punktu 5.7. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.8. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,5 \div 1$ mm (np. firmy MERCK). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze 160 °C. Po wystygnięciu umieścić potrzebną ilość węgla w kolbie okrągłodennej i dodać butanol w następujących proporcjach: 0,5 ml butanolu według punktu 5.4. na 1 g węgla aktywnego. Kolbę zamknąć i wymieszać zawartość. Tak przygotowany materiał sorpcyjny pozostawić na 1 h, po tym czasie nadaje się on do użycia. Materiał sorpcyjny wykonany w taki sposób jest sypki (nie zbryla się) i nadaje się do wypełniania rurek sorpcyjnych

Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem mas (MSD), z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml. Stosować kolby okrągłodenne o pojemności co najmniej 20 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział pochodnej chlorku benzoilu z butanolem (benzoesanu n-butylu) od piku rozpuszczalnika oraz innych zanieczyszczeń, jak np. butanolu, kwasu benzoowego, toluenu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu $0,5$ μm .

6.4. Mikrostrzykawki

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

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającymi pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka mieszczącego 100 mg sorbentu według punktu 5.8. i 1 ml toluenu według punktu 5.3.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 20 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

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

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej według punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg

sorbentu według punktu 5.8. i umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić 10 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 5 l/h, po czym rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami.

W celu oznaczenia stężenia pułapowego należy przepuścić 5 l badanego powietrza ze strumieniem objętości 20 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 14 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy zachowaniu następujących parametrów pracy chromatografu:

- a) parametry pracy kolumny HP-PONA
 - temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 2 min
 - temperatura izotermi początkowej 80 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 250 °C
 - czas izotermi końcowej 9,5 min
 - ciśnienie
 - regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/s,
- b) parametry dozownika typu *split/splitless*:
 - objętość dozowanej próby 1 µl
 - temperatura 260 °C
 - podział próbki (*split/splitless*) 20: 1
 - pojemność dozownika 700 µl,
- c) parametry detektora MSD:
 - temperatura linii transferowej 250 °C
 - temperatura źródła jonów 230 °C
 - temperatura filtra kwadropolowego 150 °C
 - rodzaj jonizacji EI
 - rejestrowane jony dodatnie
 - tryb pracy SIM
 - rejestrowane masy w trybie SIM dla benzoenu butylu: 77,0; 105,0; 123,0; 178,0
 - napięcie powielacza jonów w trybie SIM „*autotune*” + 500 V.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 μ lub automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 μ l roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.7.

Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość chlorku benzoilu wyrażoną w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików według wskazań integratora.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych, zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza według punktu 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej według punktu 7. do naczynek według punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml toluenu według punktu 5.3. Igły usunąć, a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 μ l roztworu z nadłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość chlorku benzoilu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczenie ich zawartości w roztworze z nadkrótszej warstwy sorbentu.

Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 6.5. wsypać po 100 mg sorbentu według punktu 5.8. i następnie dodać mikrostrzykawką po 20 μ l roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.6. Zawarta w tej objętości ilość chlorku benzoilu odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia pułapowego (NDSP). Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml toluenu według punktu 5.3. i tak postępować, jak z próbkami badanymi według punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu według punktu 5.8. i 1 ml toluenu według punktu 5.3. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 20 μ l roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.6. do

naczyniek zawierających po 1 ml toluenu według punktu 5.3. Współczynnik desorpcji (d) pochodnej chlorku benzoilu z butanolem (benzoesanu n-butyłu) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia piku benzoesanu n-butyłu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji benzoesanu n-butyłu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia piku benzoesanu n-butyłu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

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

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie chlorku benzoilu (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 chlorku benzoilu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa chlorku benzoilu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} 0,090 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 0,301 $\mu\text{g/ml}$

- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r 0,999
- całkowita precyzja badania, V_c 5,44%
- niepewność całkowita metody 13,13%.

MAŁGORZATA KUCHARSKA, WIKTOR WESOŁOWSKI, JAN GROMIEC

Benzoyl chloride – a determination method

A b s t r a c t

This method is based on the adsorption of benzoyl chloride on charcoal treated with butanol, desorption with toluene and a gas chromatographic (GC-MSD) analysis of the resulting butyl benzoate solution.

The determination limit of the method is 0.2 mg/m³ (ceiling concentration).