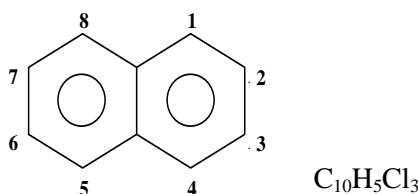


mgr BARBARA ROMANOWICZ  
Instytut Medycyny Pracy  
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera  
90-950 Łódź  
ul. św. Teresy 8

# Trichloronaftalen

## – metoda oznaczania

Numer CAS: 1321-65-9



**Słowa kluczowe:** trichloronaftalen, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

**Key words:** trichloronaphthalene, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par i aerozoli trichloronaftalenu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na zatrzymaniu par i aerozoli trichloronaftalenu na amberlicie XAD-2 i filtrze z włókna szklanego, wymyciu związku acetonem lub toluenem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi  $0,5 \text{ mg/m}^3$ .

### UWAGI WSTĘPNE

W procesie chlorowania naftalenu powstaje 75 chloronaftalenów określanych jako polichlorowane naftaleny (lub PCNs) i rozróżnianych numerami pozycji atomów (lub atomu) chloru w pierścieniu.

Czternaście izomerów wśród PCNs to trichloronaftaleny (trzy atomy chloru są związane w różnych położeniach z węglowodorem aromatycznym o dwóch skondensowanych pierścieniach benzenowych), znane pod handlową nazwą halowaxów.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne trichloronaftalenu:

– masa cząsteczkowa	231,51
– temperatura wrzenia	$304 \div 354 \text{ }^\circ\text{C}$
– temperatura topnienia	$93 \text{ }^\circ\text{C}$
– temperatura zapłonu (w naczyniu otwartym)	$200 \text{ }^\circ\text{C}$

– gęstość względna (w temp. 25 °C, woda = 1)	1,58
– gęstość względna par (temp. wrzenia, powietrze = 1)	8,0
– prężność par (w temp. 20 °C)	< 0,1 kPa
– rozpuszczalność w wodzie (w temp. 25 °C)	0,017 ÷ 0,064 mg/l
– współczynniki przeliczeniowe:	1 ppm = 9,47 mg/m <sup>3</sup> ; 1 mg/m <sup>3</sup> = 0,11 ppm.

Trichloronaftalen (naphtalene-trichloro, Halowax, Seekay wax, Nibren wax) jest bezbarwną lub jasnożółtą substancją stałą o charakterystycznym, aromatycznym zapachu. Jest nierozpuszczalny w wodzie, natomiast dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych i olejach. Trichloronaftalen jest substancją słabo reaktywną w niskich temperaturach. Kontakt z silnymi utleniaczami może spowodować pożar i eksplozję. Podczas spalania substancji zawierających chloronaftaleny dochodzi do uwalniania takich toksycznych gazów, jak: chlorowódz, fosgen i tlenek węgla. Trichloronaftalen jest substancją ognioodporną o dużej stałej dielektrycznej, nieprzepuszczalną dla wody i charakteryzującą się wysokim stopniem stabilności termicznej oraz chemicznej. Dzięki tym właściwościom jest stosowany (w postaci mieszanin z innymi chloronaftalenami) w produkcji kondensatorów, do impregnacji instalacji elektrycznych, jako dodatek do żywic nitrocelulozowych i składnik smarów używanych do urządzeń wysokociśnieniowych, w mikroskopii jako składnik płynu do impresji oraz jako fungicyd i insektycyd do zabezpieczania drewna, wyrobów tekstylnych i papieru.

Narażenie zawodowe na pary lub dymy chloronaftalenów może być przyczyną zmian dermatologicznych pod postacią trądziku chlorowego oraz uszkodzenia wątroby.

Obowiązująca w Polsce wartość normatywu higienicznego (NDS) trichloronaftalenu wynosi 5 mg/m<sup>3</sup>.

## PROCEDURA ANALITYCZNA

### 1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par i aerozoli trichloronaftalenu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie trichloronaftalenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 0,5 mg/m<sup>3</sup>.

### 2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

### 3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu par oraz aerozoli trichloronaftalenu na amberlicie XAD-2 i filtrze z włókna szklanego, wymyciu związku acetonem lub toluenem i analizie chromatograficznej 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.

### 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 substancjami toksycznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach, a następnie przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

## 5. Odczynniki, roztwory i materiały

### 5.1. Trichloronaftalen

Stosować według rozdziału 4.

### 5.2. Aceton

Stosować wg rozdziału 4.

### 5.3. Toluen

Stosować wg rozdziału 4.

### 5.4. Gazy sprężone do chromatografu

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

### 5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy trichloronaftalenu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać około 30 mg trichloronaftalenu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę uzupełnić do kreski acetonem lub toluenem i wymieszać. Obliczyć zawartość trichloronaftalenu w 1 ml roztworu.

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

### 5.6. Roztwory wzorcowe robocze trichloronaftalenu

Do siedmiu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć w mikrolitrach: 10; 30; 50; 70; 100; 150 i 200 roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5.; dopełnić acetonem lub toluenem do 1 ml i wymieszać. Zawartości trichloronaftalenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą, w mikrogramach: 30; 90; 150; 210, 300, 450 i 600.

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktu 5.6. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

## 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

### 6.1. Chromatograf gazowy

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

### 6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział trichloronaftalenu od innych substancji współwystępujących w badanym powietrzu, np. kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną (Crosslinked Methyl Silicone Gum), o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 1,05  $\mu\text{m}$ .

### 6.3. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

#### 6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do ciecchy, o pojemności, w mikrolitrach: 10; 100 i 1000.

#### 6.5. Pompa

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

#### 6.6. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającą pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące: filtr szklany, 270 mg amberlitu XAD-2 oraz 1 ml rozpuszczalnika do desorpcji.

#### 6.7. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu (np. SKC Sorbent Tubes: XAD-2/Glass Fiber Filter) rurki szklane wypełnione dwiema warstwami amberlitu XAD-2 (270 i 140 mg; rozdzielone i ograniczone od strony krótszej warstwy pianką z poliuretanu, dłuższa warstwa jest ograniczona filtrem z włókna szklanego).

Używane rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji trichloronaftalenu wg rozdziału 11.

### 7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie 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 amberlitu XAD-2. Przez rurkę pochłaniającą przepuścić 60 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 60 l/h. Rurki z pobranymi próbkami, zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 14 dni.

### 8. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział trichloronaftalenu od acetonu lub toluenu i substancji współwystępujących. W wypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura dozownika 250 °C
- praca komory nastrzykowej: uaktywnienie zaworu usuwania przy wlocie (*inlet purge valve*) przez 0,1 s
- przy stosowaniu acetonu:
  - temperatura kolumny programowana: 50 °C (2 min) → przyrost temp. 50 °C/min → 250 °C (5 min)
- przy stosowaniu toluenu:
  - temperatura kolumny programowana: 100 °C (4 min) → przyrost 50 °C/min → 250 °C (5 min)
- temperatura detektora 290 °C
- strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 2 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego 28 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min.

## 9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką wg punktu 6.4. po 1 µl roztworów roboczych przygotowanych wg punktu 5.6. i analizować chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 8. Przed pobraniem kolejnych roztworów strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać dwa oznaczenia, odczytać sumę powierzchni pików izomerów trichloronaftalenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między odczytami nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości trichloronaftalenu w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie sumy powierzchni pików.

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

## 10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtr szklany umieścić w naczynku wg punktu 6.6. i przesypać do niego dłuższą warstwę amberlitu XAD-2 z rurki pochłaniającej. Krótszą warstwę sorbentu przesypać do drugiego naczynka wg punktu 6.6. Następnie dodać po 1 ml acetonu lub toluenu, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając ich zawartość co pewien czas. Pobrać 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy amberlitu i analizować chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 8. Oznaczenie z każdego roztworu wykonać dwukrotnie. Odczytać sumę powierzchni pików izomerów trichloronaftalenu wg wskazań integratora i obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość trichloronaftalenu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory znad krótszej warstwy amberlitu. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie amberlitu 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 6.6. włożyć filtr z włókna szklanego oraz wsypać amberlit XAD-2 wg punktu 6.7. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 100 µl roztworu wzorcowego trichloronaftalenu wg punktu 5.5. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml acetonu lub toluenu i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg rozdziału 10. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, które przygotowano przez wprowadzenie 100 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.5. do 1 ml acetonu lub toluenu i kontrolnej zawierającej 270 mg stosowanego adsorbentu i filtr szklany oraz 1 ml acetonu lub toluenu. Współczynnik desorpcji trichloronaftalenu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

–  $P_d$  – wartość średnia sumy powierzchni pików trichloronaftalenu na chromatogramie roztworu po desorpcji

- $P_o$  – wartość średnia sumy powierzchni pików o czasie retencji trichloronaftalenu na chromatogramie roztworu kontrolnego
- $P_p$  – wartość średnia sumy powierzchni pików trichloronaftalenu na chromatogramie roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji dla oznaczanej substancji ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości  $d$ . Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii amberlitu XAD-2.

## 12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie trichloronaftalenu ( $X$ ) 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 trichloronaftalenu w roztworze znad dłuższej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- $m_2$  – masa trichloronaftalenu w roztworze znad krótszej warstwy adsorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- ( $\bar{d}$ ) – średnia wartość współczynnika desorpcji, wyznaczona wg rozdziału 11.

## INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną (Crosslinked Methyl Silicone Gum), o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubość filmu 1,05  $\mu\text{m}$ .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

a) przy zastosowaniu acetonu:

- zakres pomiarowy: 30 ÷ 600  $\mu\text{g/ml}$
- granica wykrywalności:  $x_{gw} = 0,9 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego:  $x_{ozn} = 1,8 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej:  $r = 0,99995$
- całkowita precyzja badania:  $V_c = 5,71$
- całkowita niepewność metody: 15,92%

b) przy zastosowaniu toluenu:

- zakres pomiarowy: 30 ÷ 600  $\mu\text{g/ml}$   
(0,5 ÷ 10  $\text{mg/m}^3$  dla próbki powietrza objętości 60 l)
- granica wykrywalności:  $x_{gw} = 0,85 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego:  $x_{ozn} = 1,7 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący

- liniowość krzywej wzorcowej:  $r = 0,99992$   
– całkowita precyzja badania:  $V_c = 5,20$   
– całkowita niepewność metody: 18,36%.

*BARBARA ROMANOWICZ*

**Trichloronaphtalene – determination method**

**A b s t r a c t**

This method is based on a simultaneous collection of vapors and aerosols of trichloronaphtalene in sampling tubes, containing a glass fibre filter in a series with amberlite XAD-2. Samples are desorbed with 1 ml of acetone or toluene and analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of the method is  $0.5 \text{ mg/m}^3$ .