

Ćwiczenie 2

Analiza chlorowęglowodorów alifatycznych w powietrzu

Pod względem chemicznym chlorowane węglowodory stanowią niejednorodną grupę związków. Obok klasycznych chlorowęglowodorów alifatycznych, takich jak: chloroform, czterochlorek węgla i trichloroetylen „tri”, istotne znaczenie z punktu widzenia zagrożenia środowiska naturalnego posiadają polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane tertfenyle (PCT), polichlorowane parafiny (PCP), a także polichlorofenole.

Cechami charakterystycznymi dla PCB, PCT i PCP są: ich wyjątkowa trwałość chemiczna, lipofilność oraz zdolność do kumulowania się i zagęszczania w łańcuchu pokarmowym. Najbardziej wrażliwym gatunkiem, szczególnie na działanie PCB, okazał się człowiek, u którego negatywne skutki obserwuje się przy dawkach 0,07 mg/kg masy ciała/dzień, przyjmowanych przez okres 120 dni.

Chlorowane węglowodory alifatyczne są gazami lub lotnymi cieczami o charakterystycznym słodkawym smaku. Obok takich chloroalkanów jak: chlorek metylu, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, 1,2-dichloroetan do tej grupy należą również chlorek winylu, chlorek winylidenu oraz trichloroetylen i dichloroetylen.

Substancje te z uwagi na właściwości lipofilne, znalazły zastosowanie w przemyśle jako rozpuszczalniki, surowce w syntezie organicznej, rozcieńczalniki lakierów. Stosuje się je także w elektronice do odfuszczenia metali oraz jako środki czyszczące w pralnictwie. Światowa produkcja tych związków szacowana jest na 50 mln ton rocznie z czego 20 mln ton przypada na 1,2-dichloroetan, a 10 mln ton na chlorek winylu.

Toksyczność tych związków rośnie z długością łańcucha węglowodorowego, ze wzrostem ilości atomów chloru i ich rozmieszczenia w cząsteczce oraz ilości wiązań pomiędzy atomami węgla.

Działanie toksyczne chlorowanych węglowodorów obejmuje ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy, wątrobę, nerki i mięsień sercowy.

Chlorek winylu, popularny monomer stosowany do syntezy tworzyw sztucznych znalazł się na liście substancji chemicznych o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym u człowieka, powodując ciężki typ nowotworu – naczyńmięsak wątroby.

Podobne działanie mutagenne i kancerogenne wykazuje chlorek winylidenu oraz dichloroacetylen. Niektóre chlorowane węglowodory takie jak chlorek metylu czy trichloroetylen wywierają silne działanie neurotoksyczne.

Istotna, z powodów wyżej wymienionych, jest więc kontrola zawartości chlorowanych węglowodorów w powietrzu, gdzie z uwagi na ich lotność należy oczekiwać najwyższych stężeń.

Analiza zanieczyszczonego chloropochodnymi węglowodorami alifatycznymi powietrza w pomieszczeniach przemysłowych lub laboratoryjnych jest o wiele łatwiejsza, a uzyskane wyniki są bardziej jednoznaczne niż ma to miejsce w przypadku analizy powietrza atmosferycznego. Wynika to z faktu przemian jakim ulegają chloropochodne w wyniku reakcji fotochemicznych.

Standardowe sposoby określania w powietrzu śladowych ilości lotnych chlorowęglowodorów alifatycznych opierają się na analizie chromatograficznej. Związki te zatęcza się w krótkich kolumnach wypełnionych sadzą grafityzowaną lub węglem aktywnym. Adsorbenty te wstępnie przemywa się 1M HCl w ciągu 2 godzin ogrzewając całość do wrzenia, biorąc 50 ml HCl na 12 g węgla, w celu usunięcia przypadkowo zaadsorbowanych na ich powierzchni związków.

Najlepszymi fazami stacjonarnymi dla rozdzielania chlorowęglowodorów są polietylenoglikol 1500 na sadzy grafityzowanej, dibutylofosforan lub Porapak Q, a najbardziej czułymi detektorami są detektor kulometryczny, wychwyty elektronów (ECD), a także detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Detektor wychwyty elektronów pozwala na oznaczenie $8,5 \cdot 10^{-11}$ % w przypadku niektórych związków chloroorganicznych. Jednocześnie przy analizie znacznie większych stężeń (10^{-4} – 10^{-5} %) w powietrzu na stanowisku roboczym wystarczająco czuły jest detektor płomieniowo-jonizacyjny.

Należy pamiętać, że czułość detektora ECD w ogólnym przypadku jest proporcjonalna do liczby atomów halogenu w cząsteczce wykrywanego związku. Tak więc dla monopodstawionych związków chloroorganicznych, takich jak: chlorek winylu, chlorek metylu i podobnych jest ona niższa niż dla detektora płomieniowo-jonizacyjnego.

Zasada metody

W celu oznaczenia chlorowęglowodorów w powietrzu pomieszczeń laboratoryjnych należy przeprowadzić ich sorpcję na węglu aktywnym, ekstrakcję dwusiarczkiem węgla i następnie analizę chromatograficzną ekstraktu.

Odczynniki

Węgiel aktywny do chromatografii gazowej 0,3-0,5 mm (0,05 g),

Dwusiarczek węgla cz.d.a.,

n-oktan cz.d.a.,

Roztwór roboczy zawierający 0,5 μl CHCl_3 i 0,125 μl CCl_4 w 10 ml *n*-oktanu, przygotowany poprzez 200-krotne rozcieńczenie roztworu podstawowego zawierającego 100 μl CHCl_3 i 25 μl CCl_4 w 10 ml *n*-oktanu).

Aparatura

Waga analityczna,

Zestaw do pobierania próby powietrza składający się z: pompy, rotametry, rurek szklanych,

Chromatograf gazowy HP5890 z detektorem ECD,

Mikrostrzykawki o pojemności 10 μl .

Zamykane fiołki o pojemności 2 i 4 ml.

Pobieranie próbek powietrza

Przez kolumnkę zawierającą 0,05 g węgla aktywnego przepuszcza się powietrze z szybkością 40 l/h.

Próbkę powietrza pobiera się przez 45 minut.

Wykonanie oznaczenia

Przez rurkę sorpcyjną przepuścić 0,6 ml CS₂. Ekstrakt zebrać do zamykanej fiołki o pojemności 2 ml. Pobrać 0,5 µl z zebranego ekstraktu i przenieść do fiołki o pojemności 4 ml i dodać 2 ml *n*-oktanu. **Operację tą z uwagi na toksyczność CS₂ przeprowadza się pod czynnym wyciągiem.**

Podobnie ekstrahować 0,05g węgla aktywnego – ślepa próba.

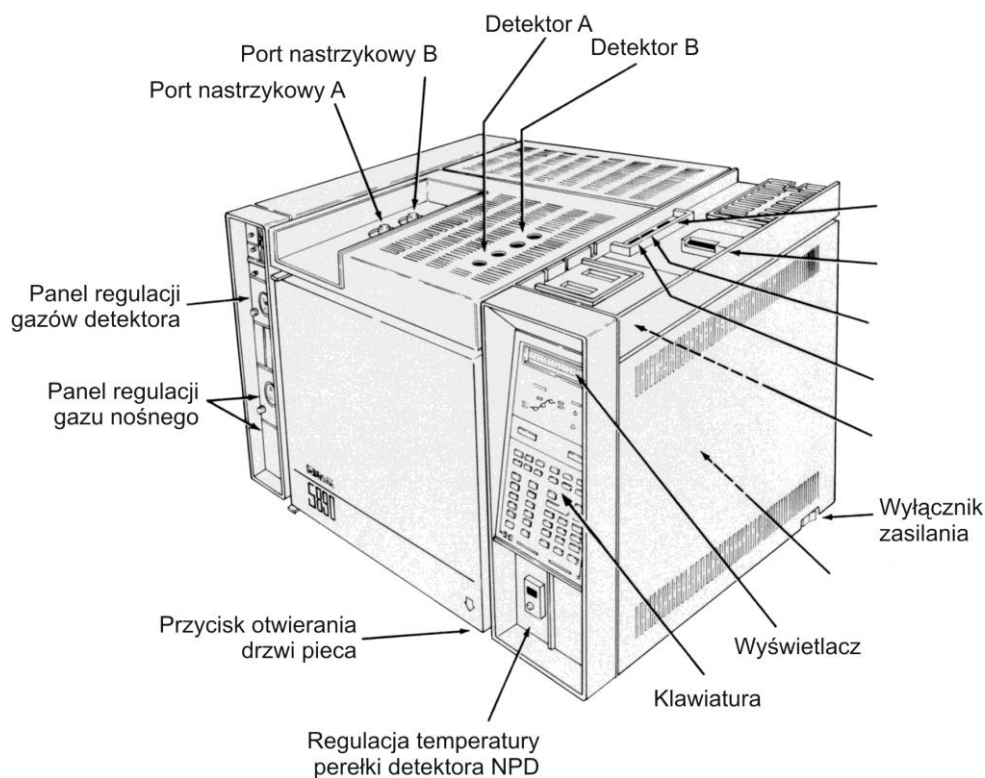
Analizę chromatograficzną wykonać stosując kolumnę kapilarną o długości 30 m i średnicy 0,53 mm, pokrytą filmem OV-5 o grubości 1,5 µm.



Chromatograf gazowy i gaz nośny uruchamia prowadzący ćwiczenia asystent.

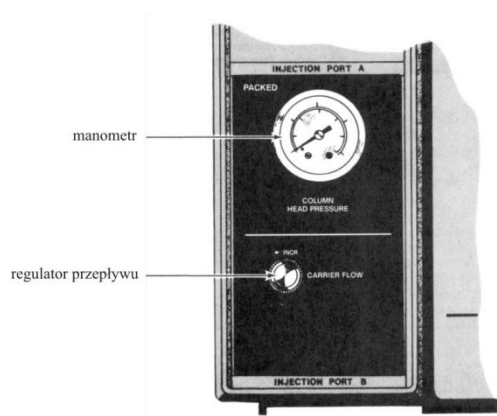
Włączenie chromatografu gazowego HP5890A

Przycisk zasilania aparatu znajduje się z prawej strony aparatu na dole bocznej ścianki. Chromatograf gazowy HP5890 jest aparatem dwukanałowym. Patrząc na aparat od góry kanał „A” znajduje się bliżej osoby obsługującej. Na poniższym rysunku (rys. 1) przedstawiono poszczególne sekcje aparatu z podziałem na kanały.



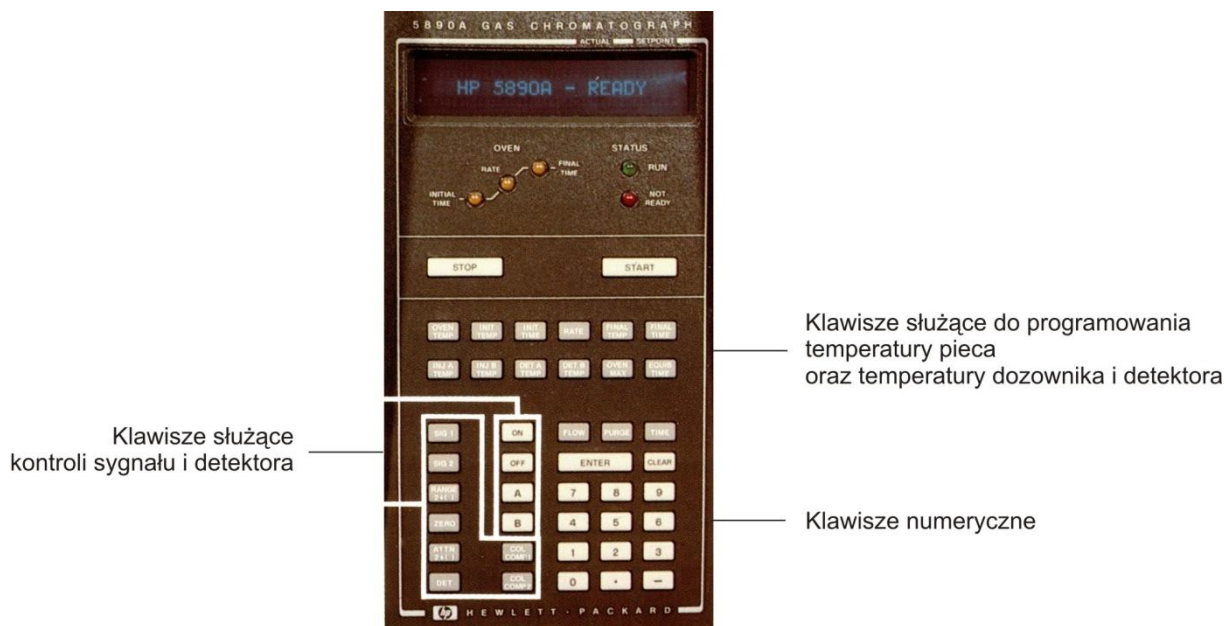
Rys. 1. Schemat chromatografu gazowego HP5890

Przepływ gazu nośnego przez kolumnę regulujemy za pomocą regulatora przepływu obserwując wskazania manometru (rys. 2). W przypadku zastosowanej w ćwiczeniu kolumny kapilarnej 0,530 mm i długości 30 m jest to **5 cm³/min** co odpowiada w przybliżeniu **5 jednostkom ciśnienia (psi)**.



Rys. 2. Panele regulacji przepływu gazu przez kolumnę

Programowanie temperatury pieca oraz dozownika i detektora



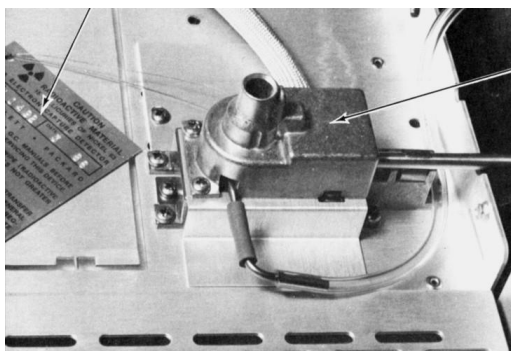
Rys. 3. Panel sterujący chromatografu HP 5890

Temperaturę panującą w termostacie ustawiamy na **30 °C (10min) 20 °C/min 150 °C (5min)** za pomocą klawisza [**OVEN TEMP**] i wpisując z klawiatury numerycznej **30** i potwierdzamy klawiszem [**ENTER**], następnie klawisz [**INIT TEMP**] i wartość **30**, klawisz [**INIT TIME**] i **10**, klawisz [**RATE**] **20**, klawisz [**FINAL TEMP**] i **150** oraz klawisz [**FINAL TIME**] i **5** za każdym razem wprowadzone wartości potwierdzamy klawiszem [**ENTER**].

Korzystając z klawiszy [**INJ B TEMP**] ustawiamy jw. temperaturę dozownika na **100 °C** a za pomocą klawisza [**DET B TEMP**] temperaturę detektora ECD na **150 °C**.

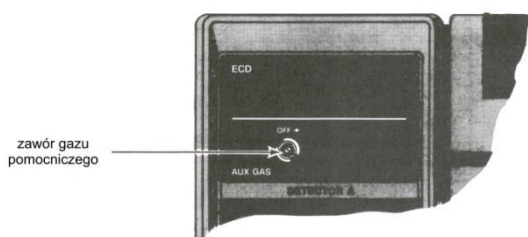
Detektor wychwyty elektronów (ECD)

Przepływ gazu nośnego przez detektor ECD (mieszczącego się na **torze B** aparatu) mierzymy podłączając fleometr do wężyka wyprowadzonego z boku detektora (rys. 4). Pomiar prędkości przepływu gazu wykonujemy dwukrotnie mierząc czas przepływu bańki mydlanej przez objętość 10 ml (między dolną i górną kreską).



Rys. 4. Detektor wychwytu elektronów (ECD)

Po ustabilizowaniu przepływu gazu nośnego przez kolumnę otwieramy zawór odpowiedzialny za przepływ gazu pomocniczego (rys. 5), którego przepływ powinien wynosić 30 cm³/min.



Rys. 5. Panel z zaworami detektora ECD.

Włączyć zasilanie elektrometru klawiszem oznaczonym [DET B] i [ON].

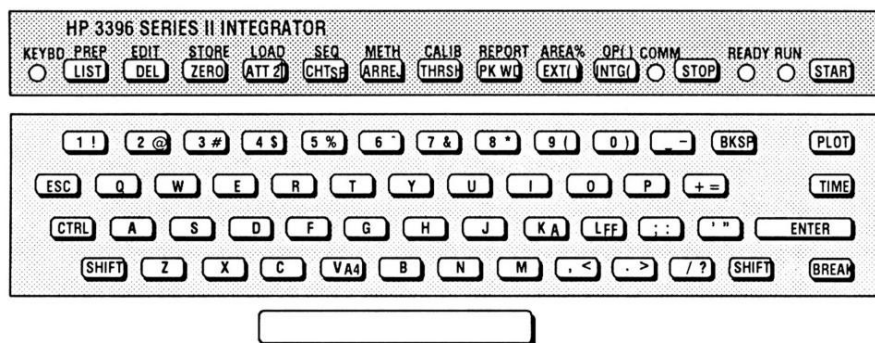
Włączenie integratora

Wyłącznik integratora znajduje się na tylnej ściance z prawej strony, poniżej kabla zasilającego. Jest on oznaczony symbolem AC LINE. Po uruchomieniu integrator wykonuje test urządzenia - migają na przemian diody znajdujące się na klawiaturze.



Rys. 6. Wyłącznik zasilania integratora HP3396 znajdujący się na ściance tylnej.

Klawiatura zastosowana w integratorze składa się z klawiszy funkcyjnych umieszczony w górnej części oraz w dolnej części z klawiatury alfanumerycznej.



Rys. 7 Klawiatura sterująca integratora HP3396

Kiedy diody KEYBD oraz READY świecą się zielonym kolorem zancy to, że integrator jest gotowy do pracy i można wprowadzić poniższe parametry.

- Ustawić szybkość przesuwu papieru na 0,5 cm/min, korzystając z komendy [**CHT SP**] **0.5** [**ENTER**]
- Ustawić zakres czułości rejestrowanego chromatogramu na 6, korzystając z komendy [**ATT2↑**] **6** [**ENTER**]
- Ustawić wartość powierzchni pików, które będą podlegać procesowi integracji na 25000 za pomocą komendy [**ARREJ**] **25000** [**ENTER**]
- Aby sprawdzić czy wprowadzone parametry zostały zaakceptowane przez integrator należy nacisnąć dwukrotnie przycisk [**LIST**]

Pobieranie i dozowanie próbki

Roztwór wzorcowy jak i badane próbki dozujemy na kolumnę chromatograficzną wykorzystując strzykawkę Hamilton 10 μl . Dozujemy do dozownika mieszczącego się na **torze B** aparatu. Po zadozowaniu próbki aby rozpocząć pomiar należy na panelu sterującym chromatografu nacisnąć przycisk [**START**]. Wykonać chromatogramy:

- 1) roztworu wzorcowego chlorowęgłowodurów (dozujemy **0,5 μl**),
- 2) tła – ekstrakt „czystego” węgla aktywnego (dozujemy **2 μl**),
- 3) badanej próbki (dozujemy **2 μl**)

4) badanej próbki z dodatkiem 1 μl roboczego roztworu zawierającego 0,5 μl CHCl₃ i 0,125 μl CCl₄ (dozujemy 2 μl).



Gaz nośny oraz chromatograf i integrator wyłącza prowadzący ćwiczenia asystent.

Opracowanie wyników

Zmierzyć powierzchnię pików trichlorometanu i czterochlorometanu.

Wykonać obliczenia według następującego schematu:

a) *Trichlorometan*

- Powierzchnia pików trichlorometanu w ślepej próbce oznaczyć C_s,
- Powierzchnia pików trichlorometanu w badanej próbce oznaczyć C₁,
- Powierzchnia pików trichlorometanu w ekstrakcie z dodanym wzorcem oznaczyć C'₁,
- Całkowita ilość trichlorometanu w ekstrakcie (X_C);

$$X_C = \frac{(C_1 - C_s) \cdot 14,92}{(C'_1 - C_1)} [\mu\text{g}]$$

14,92 μg trichlorometanu – ilość trichlorometanu dodana do próbki jako wzorzec wewnętrzny (1 μl roztworu wzorcowego).

Obliczyć ilość trichlorometanu w powietrzu (Z_C) w ppb z następującego wzoru:

$$Z_C = 187,6 \cdot \frac{X_C}{V_p} [\text{ppb}]$$

gdzie: X_C – ilość trichlorometanu w ekstrakcie n wyrażona w [μg],

V_p – ilość pobranego powietrza w [l].

b) *Tetrachlorometan*

- Postępować identycznie jak w przypadku trichlorometanu.

- Powierzchnia pików tetrachlorometanu w ślepej próbie oznaczyć T_s .
- Powierzchnia pików tetrachlorometanu w próbce oznaczyć T_1 .
- Powierzchnia pików tetrachlorometanu w ekstrakcie z dodanym wzorcem oznaczyć T'_1 .
- Całkowita ilość tetrachlorometanu w ekstrakcie;

$$X_T = \frac{(T_1 - T_s) \cdot 3,985}{(T'_1 - T_1)} [\mu\text{g}]$$

3,985 μg tetrachlorometanu – ilość tetrachlorometanu dodana do próbki jako wzorzec wewnętrzny (1 μl roztworu wzorcowego).

Obliczyć ilość tetrachlorometanu w powietrzu (Z_T) w ppb z następującego wzoru:

$$Z_T = 145,6 \cdot \frac{X_T}{V_p} [\text{ppb}]$$

gdzie: X_T – całkowita zawartość tetrachlorometanu w ekstrakcie w $[\mu\text{g}]$,

V_p – ilość pobranego powietrza w [l].

Przeliczyć stężenia trichlorometanu i tetrachlorometanu na warunki normalne:

$$Z_{cn} = 0,359 \cdot Z_c \cdot \frac{p_1}{T_1}$$