

# 1,2-Dichloroetan

## Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy<sup>1</sup>

### 1,2-Dichloroethane

### Determination in workplace air

---

inż. AGNIESZKA WOŹNICA  
e-mail: agwoz@ciop.pl  
Centralny Instytut Ochrony Pracy –  
Państwowy Instytut Badawczy  
00-701 Warszawa  
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS 107-06-2

**Słowa kluczowe:** dichloroetan, czynnik rakotwórczy, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, GC-FID.

**Keywords:** dichloroethane, carcinogen, analytical method, workplace air, GC-FID.

#### Streszczenie

1,2-Dichloroetan jest bezbarwną, wysoce łatwopalną cieczą o zapachu podobnym do chloroformu. Substancja ta jest stosowana w przemyśle jako półprodukt do produkcji chlorku winylu oraz innych chlorowanych węglowodorów. 1,2-Dichloroetan jest także stosowany jako rozpuszczalnik. Jest substancją rakotwórczą.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania 1,2-dichloroetanu w środowisku pracy, która umożliwi oznaczanie stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS (0,82 ÷ 16,4 mg/m<sup>3</sup>).

W badaniach stosowano chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w kolumnę kapilarną HP-1 (50 m x 0,32 mm; 0,3 μm).

Metoda polega na: zatrzymaniu 1,2-dichloroetanu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Zastosowanie do analizy kolumny HP-1 pozwala na selektywne oznaczenie 1,2-dichloroetanu w obecności innych substancji współwystępujących w badanym powietrzu. Współczynnik desorpcji wynosi 0,98. Uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się wysoką wartością współczynnika korelacji ( $r = 0,9999$ ), który świadczy o liniowości wskazań detektora FID w zakresie stężeń 9,84 ÷ 196,8 μg/ml, co odpowiada zakresowi 0,82 ÷ 16,4 mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza o objętości 12 l. Granica wykrywalności wynosi 2,284 μg/ml, a granica oznaczalności 6,85 μg/ml.

Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania 1,2-dichloroetanu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

---

<sup>1</sup> Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

## Summary

1,2-Dichloroethane is a colorless, highly flammable liquid with a chloroform-like odor. This substance is used in industry as an intermediate in the production of vinyl chloride, but it is also used in the production of other chlorinated hydrocarbons. It is also used as a solvent. 1,2-Dichloroethane is carcinogenic for humans. The aim of this study was to develop a method for determining concentrations of 1,2-dichloroethane in the workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values (0.82–16.4 mg/m<sup>3</sup>).

The study was performed using a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a capillary column HP-1 (50 m x 0.32 mm; 0.3 µm). The method is based on the adsorption of 1,2-dichloroethane on activated charcoal, desorption of analyzed compound with carbon disulfide and analysis of obtained solution with GC-FID. The use of HP-1 column enabled selective determination of 1,2-dichloroethane in a presence of other substances. The average

desorption coefficient of 1,2-dichloroethane from charcoal was 0.98. The method is linear ( $r = 0.9999$ ) within the investigated working range from 9.84 to 196.8 µg/ml, which is equivalent to air concentrations from 0.82 to 16.4 mg/m<sup>3</sup> for a 12-L air sample. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were to 2.284 µg/ml and 6.85 µg/ml, respectively.

The analytical method described in this paper enables selective determination of 1,2-dichloroethane in workplace air in presence of other substances at concentrations from 0.82 mg/m<sup>3</sup> (1/10 MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. EN 482. The method can be used for assessing occupational exposure to 1,2-dichloroethane and associated risk to workers' health.

The developed method of determining 1,2-dichloroethane has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

## WPROWADZENIE

1,2-Dichloroetan to bezbarwna, palna ciecz o zapachu charakterystycznym dla chlorowanych węglowodorów. Dobrze rozpuszcza się w: alkoholu, eterze i chloroformie.

1,2-Dichloroetan jest substancją szkodliwą, umiarkowanie drażniącą, działającą depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy. W przypadku zatrucia ostrego pary 1,2-dichloroetanu wywołują: bóle i zawroty głowy, ogólne osłabienie, nudności, wymioty krwią i żółcią, rozszerzone źrenice, ostry ból w podbrzuszu i uczucie duszności w klatce piersiowej.

Krytyczne skutki działania 1,2-dichloroetanu to: zaburzenie funkcjonowania układu nerwowego, upośledzenie funkcji wątroby i nerek, zaburzenia funkcji układu sercowo-naczyniowego (CHEMPYŁ 2017). W rozporządzeniu WE 1,2-dichloroetan zaklasyfikowano jako ciecz wysoce łatwopalną i rakotwórczą kategorii zagrożenia 1.B (Rozporządzenie... 2008). Informacje na temat działania rakotwórczego 1,2-dichloroetanu u ludzi są ograniczone i dotyczą narażenia mieszanego na kilka związków o możliwym działaniu rakotwórczym. Uniemożliwia to wykazanie zależności między wzrostem ryzyka wystąpienia niektórych nowotworów a narażeniem na 1,2-dichloroetan. Substancja w warunkach narażenia zawodowego wchłania się do organizmu głównie drogą inhalacyjną i przez skórę.

1,2-Dichloroetan jest otrzymywany w wyniku reakcji etylenu z chlorem. Substancja ta ma szerokie zasto-

sowanie w przemyśle, m.in. jako zmywacz i rozpuszczalnik żywic, kauczuku i asfaltu, do syntezy rozpuszczalników chlorowanych i ekstrakcji tłuszczów. Występuje również jako składnik farb i pestycydów stosowanych w rolnictwie. Jest produktem pośrednim w produkcji chlorku winylu (Soćko 2014). W 2015 r. w Polsce było 936 osób narażonych na 1,2-dichloroetan (Centralny Rejestr... 2015).

Obowiązująca wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 1,2-dichloroetanu w środowisku pracy to 50 mg/m<sup>3</sup>. Nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) tej substancji (Obwieszczenie... 2017). W 2016 roku Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych zaproponował zmniejszenie wartości NDS 1,2-dichloroetanu do 8,2 mg/m<sup>3</sup> z notacją „skóra”. W wyniku prac Komisji ds. NDS i NDN Czynniki Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w 2017 roku został złożony wniosek do ministra właściwego ds. pracy w sprawie zmiany w wykazie NDS wartości NDS tej substancji.

W Polsce brak jest metody oznaczania 1,2-dichloroetanu w powietrzu na stanowiskach pracy, spełniającej wymagania normy europejskiej (PN-EN 482). Polska norma (PN-Z-04120-01), w wyniku przeglądu przeprowadzonego przez Polski Komitet Normalizacyjny, Komitet Techniczny nr 159, została

wycofana. Metoda opisana w normie umożliwia oznaczenie 5 mg 1,2-dichloroetanu w 1 m<sup>3</sup> powietrza.

W OSHA opracowano metodę oznaczania 1,2-dichloroetanu polegającą na: adsorpcji par tej substancji na węglu aktywnym, desorpcji *o*-ksylenem i oznaczaniu metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (ECD), (Lee 1979). Zakres pomiarowy opisanej metody wynosi 10,3 ÷ 41,1 mg/m<sup>3</sup>. W NIOSH opracowano metodę oznaczania 1,2-dichloroetanu polegającą na: adsorpcji par tej substancji na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i oznaczaniu metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo jonizacyjnym (FID), (Pendergrass 2003). Zakres metody NIOSH wynosi 195 ÷ 819 mg/m<sup>3</sup>.

W metodzie opisanej przez Kalinę (2000) chlorowane węglowodory alifatyczne, w tym 1,2-dichloroetan, adsorbowano w złożu węgla aktywnego umieszczonego

w próbniku pasywnym. Transport substancji oznaczanych z badanego powietrza do wnętrza próbniaka odbywa się przez dyfuzję. Szybkość pobierania próbki jest określona wymiarami próbniaka oraz współczynnikiem dyfuzji substancji oznaczanej przez powietrze. W przypadku 1,2-dichloroetanu czas ekspozycji próbniaka wynosi 15 ÷ 600 minut. Po tym czasie substancję desorbuje się z węgla aktywnego disiarczkiem węgla i oznacza metodą chromatografii gazowej (Kalina 2000).

W artykule opisano opracowaną w CIOP-PIB nową metodę oznaczania 1,2-dichloroetanu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pobieranie próbek powietrza zawierającego 1,2-dichloroetan metodą dozymetrii indywidualnej i oznaczenie jego stężeń w zakresie od 1/10 do 2 wartości zaproponowanego NDS, tj. 0,82 ÷ 16,4 mg/m<sup>3</sup>.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model HP 6890 z: systemem komputerowym Hewlett-Packard, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz kolumną kapilarną. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Do pobierania próbek powietrza zawierających 1,2-dichloroetan wykorzystano Aspirator LSF (Sensidyne, USA). Do przeprowadzenia badań odzysku analitów z filtrów zastosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce

odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

### Odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano następujące odczynniki: 1,2-dichloroetan oraz disiarczki węgla (Sigma-Aldrich, USA). Ponadto stosowano rurki szklane wypełnione węglem aktywnym (100/50 mg), (ZUP Analityk, Polska) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: naczynka do desorpcji, strzykawki do cieczy.

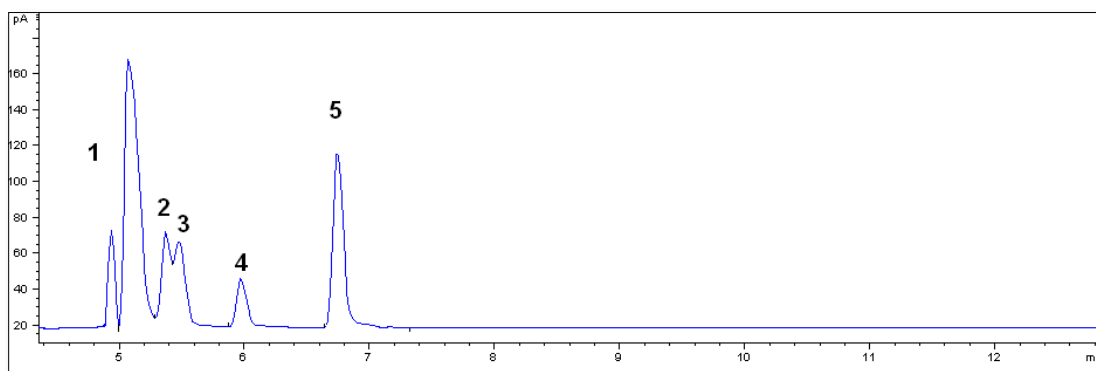
## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie danych literaturowych oraz wyników badań wstępnych ustalono, że próbki powietrza zawierające 1,2-dichloroetan będą pobierane na węgiel aktywny i desorbowane disiarczkiem węgla (Kalina 2000). Badania wykonano, stosując kolumnę HP-1 (50 m x 0,32 mm; 0,3 μm). Warunki chromatograficznego oznaczania były następujące: temperatura dozowania 70 °C, temperatura kolumny 50 °C,

temperatura detektora FID 210 °C, strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,3 ml/min, strumień objętości wodoru 45 ml/min, strumień objętości powietrza 450 ml/min, stosunek dzielenia próbki: 20: 1, dozowanie próbki 2 μl.

W ustalonych warunkach oznaczania chromatograficznego disiarczki węgla oraz inne współwystępujące substancje nie przeszkadzają w oznaczaniu 1,2-dichloroetanu (rys. 1.).



**Rys. 1.** Chromatogram roztworu wzorcowego 1,2-dichloroetanu i substancji współwystępujących. Kolumna HP-1, detektor FID: 1) disiarczek węgla, 2) *trans*-1,2-dichloroeten, 3) 1,1-dichloroetan, 4) *cis*-1,2-dichloroeten, 5) 1,2-dichloroetan

### Ustalenie warunków oznaczania

Na podstawie danych z piśmiennictwa stwierdzono, że 1,2-dichloroetan jest dobrze adsorbowany na węglu aktywnym, dlatego sprawdzono możliwość zastosowania rurki z węglem aktywnym do pochłaniania 1,2-dichloroetanu oraz disiarczku węgla jako rozpuszczalnika do desorpcji.

Do rurek wypełnionych dwiema warstwami węgla aktywnego (100/50 mg) wprowadzano za pomocą strzykawki kolejno po 5 i 10  $\mu$ l roztworu 1,2-dichloroetanu w disiarczku węgla o stężeniu

98 mg/ml i po odparowaniu rozpuszczalnika przepuszczano przez nie 12 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 i 6 l/h.

Po zakończeniu pochłaniania przeprowadzono desorpcję z dłuższej warstwy węgla i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Do desorpcji stosowano 1 ml disiarczku węgla. Po 30 min desorpcji wykonano oznaczenie badanego związku w uzyskanych roztworach, w ustalonych poprzednio warunkach. Przykładowe wyniki badań adsorpcji 1,2-dichloroetanu na węglu aktywnym podano w tabeli 1.

**Tabela 1.**

Przykładowe wyniki adsorpcji 1,2-dichloroetanu na węglu aktywnym (100/50 mg). Kolumna HP-1, detektor FID

Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Przybliżone stężenie substancji, mg/m <sup>3</sup>	Powierzchnia pików 1,2-dichloroetanu w roztworach po desorpcji (wg wskazań integratora)		Zawartość substancji osadzonej w II warstwie (w % ilości oznaczonej w I warstwie)
		I warstwa 100 mg	II warstwa 50 mg	
2	41	180,5	–	–
		190,6	–	–
		338,7	1,8	0,5
6	82	392,5	4,5	1,1
		183,9	–	–
		184,8	–	–
6	41	337,7	3,3	0,9
		184,8	–	–
		357,1	6,7	1,8

Aby potwierdzić poprawność ustalonych warunków pochłaniania i desorpcji przeprowadzono badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. Wykonano trzy serie następujących badań: do sześciu rurek adsorpcyjnych, na 100-miligramową warstwę węgla aktywnego, nanoszono w trakcie pobierania powietrza po: 1; 5 i 10  $\mu$ l (razem osiemnaście rurek) roztworu 1,2-dichloroetanu o stężeniu 9,8 mg/ml, co odpowiadało zawartości: 9,84; 49,2 i 98,4  $\mu$ g 1,2-dichloroetanu. Przez rurki przepuszczano 12 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/h.

Następnie przeprowadzono desorpcję 1,2-dichloroetanu za pomocą 1 ml disiarczku węgla z dłuższej warstwy węgla aktywnego i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Po 30 min desorpcji wykonano oznaczenie badanego związku w uzyskanych roztworach. W drugiej, kontrolnej warstwie węgla aktywnego nie stwierdzono obecności 1,2-dichloroetanu. Średni współczynnik desorpcji wyniósł 0,98. Dane przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.**  
**Wydajność desorpcji 1,2-dichloroetanu z węgla aktywnego CS2. Kolumna HP-1, detektor FID**

Masa 1,2-dichloroetanu naniesiona na węgiel aktywny, $\mu\text{g}$	Współczynnik desorpcji	Współczynnik zmienności, %
9,84	1,06	4,84
49,2	0,95	2,68
98,4	0,94	3,06

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wykazano, że stosowany do pobierania powietrza węgiel aktywny jako adsorbent i disiarczki węgla jako desorbent są odpowiednie do oznaczania zawartości 1,2-dichloroetanu w powietrzu.

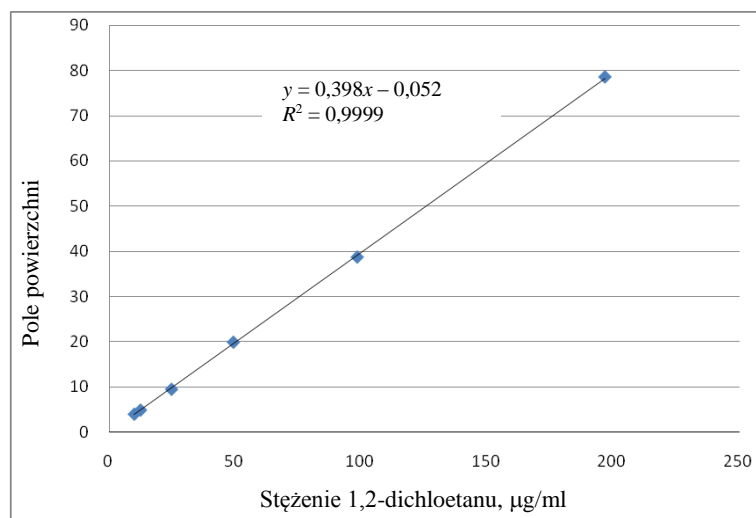
### Kalibracja i precyzja

Stężenie roztworów kalibracyjnych 1,2-dichloroetanu w disiarczku węgla ustalono na podstawie następujących założeń:

- zakres pomiarowy  $0,82 \div 16,4 \text{ mg/m}^3$
- objętość powietrza pobranego do analizy 12 l

- objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml.

Zakres roztworów wzorcowych wynosił:  $9,84 \div 196,8 \text{ } \mu\text{g/ml}$ . Trzy serie takich roztworów kalibracyjnych poddano analizie chromatograficznej i sporządzono wykres zależności powierzchni pików 1,2-dichloroetanu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 2.). W tabeli 3. przedstawiono wyniki oznaczeń kalibracyjnych. Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji o równaniu  $y = bx + a$ , charakteryzujący czułość metody, wynosi 0,398 (rys. 2.). Współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość metody wynosi 0,999.



**Rys. 2.** Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia 1,2-dichloroetanu w roztworach wzorcowych. Kolumna HP-1, detektor FID

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano trzy serie po osiem roztworów roboczych 1,2-dichloroetanu w disiarczku węgla o stężeniach: 9,84; 98,4 i 196,8  $\mu\text{g/ml}$ . Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach jak przy wykonaniu

oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wartości charakteryzujące precyzję oznaczeń kalibracyjnych zestawiono w tabeli 4. Całkowita precyzja badania wynosi 5,21%.

**Tabela 3.**  
Parametry kalibracji dla trzech serii pomiarowych

Parametr	I seria	II seria	III seria
Krzywa kalibracji $y = bx + a$	$y = 0,39x - 0,03$	$y = 0,4 - 0,21$	$y = 0,4x - 0,05$
Współczynnik korelacji „ $r$ ”	0,9997	0,9999	0,9999
Średnia wartość współczynnika kalibracji	0,398		
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji, $S_b$	0,01		
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji $n_{kal}$ , %	2,56		

**Tabela 4.**  
Precyzja oznaczeń kalibracyjnych 1,2-dichloroetanu

Roztwór o stężeniu 9,84 $\mu\text{g/ml}$ , I seria		Roztwór o stężeniu 98,4 $\mu\text{g/ml}$ , II seria		Roztwór o stężeniu 196,8 $\mu\text{g/ml}$ , III seria	
Średnia powierzchnia piku	3,82	średnia powierzchnia piku	38,59	średnia powierzchnia piku	77,96
Odchylenie standardowe, $S$	0,09	odchylenie standardowe, $S$	0,26	odchylenie standardowe, $S$	0,42
Współczynnik zmienności, $n_1$ , %	2,36	współczynnik zmienności, $n_2$ , %	0,67	współczynnik zmienności, $n_3$ , %	0,54
Średnia precyzja – średni współczynnik zmienności dla zakresu, $n_{zakresu}$					1,45
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności, $n_c$ , %					5,21

## Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: na węgiel aktywny umieszczony w rurce szklanej nanoszono po 5  $\mu\text{l}$  roztworu 1,2-dichloroetanu o stężeniu 9,8 mg/ml. Próbkę (dwie sztuki) analizowano natychmiast po przepuszczeniu 12 l powietrza oraz po:

2; 4; 6 i 8 dniach przechowywania w chłodziarce. Wyniki badań trwałości tak przechowywanych próbek przedstawiono w tabeli 5.

Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej 8 dni.

**Tabela 5.**  
Badanie trwałości pobranych próbek 1,2-dichloroetanu przechowywanych w chłodziarce

Numer próbki	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia
1	0	17,1	17,2
2		17,3	
1	2	16,9	16,7
2		16,5	
1	4	17,0	16,7
2		16,4	
1	6	17,9	17,4
2		16,6	
1	8	17,6	17,3
2		16,9	

## Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej (PN-EN 482).

Granice wykrywalności (LOD) oraz granice oznaczalności (LOQ) obliczono na podstawie wyników analizy trzech ślepych prób. Uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 9,84 ÷ 196,8 µg/ml (0,82 ÷ 16,4 mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza 12 l)

- granica wykrywalności, LOD 2,284 µg/ml
- granica oznaczalności, LOQ 6,85 µg/ml
- całkowita precyzja badania,  $V_c$  5,21%
- względna niepewność całkowita 11,39%.

## PODSUMOWANIE

Dzięki przeprowadzonym badaniom doświadczalnym możliwe było ustalenie warunków oznaczania 1,2-dichloroetanu w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń 0,82 ÷ 16,4 mg/m<sup>3</sup> z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Zastosowana kolumna kapilarna HP-1 o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, o grubości filmu 0,3 µm w temperaturze 50 °C, umożliwia selektywne oznaczanie 1,2-dichloroetanu w obecności disiarczku węgla i substancji współwystępujących (1,1-dichloroetanu, *cis*-1,2-dichloroetyleny, *trans*-1,2-dichloroetyleny).

Rurka pochłaniająca zawierająca 100 i 50 mg węgla aktywnego zapewnia ilościowe wyodrębnienie 1,2-dichloroetanu z badanego powietrza. Disiarczek węgla jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji 1,2-dichloroetanu z węgla aktywnego. Opracowana metoda umożliwi oznaczanie badanej substancji na poziomie 1/10 wartości NDS i może być zastosowana do oceny narażenia zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania 1,2-dichloroetanu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

## PIŚMIENNICTWO

CHEMPYŁ (2017). Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.

Centralny Rejestr Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, ich Mieszanki, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym (2015). Łódź, IMP.

Kalina A. (2000). Chlorowane węglowodory alifatyczne – metoda oznaczania z zastosowaniem próbników pasywnych. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3(25), 54–64.

Lee D.E. (1979). Index of Sampling & Analytical Methods. Ethylene Dichloride. Method: OSHA 03.

Obwieszczenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 7 czerwca 2017 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2017, poz. 1348.

Pendergrass S.M. (2003). Hydrocarbons, halogenated: method no 1003. NIOSCH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition, Cincinnati, OH, National Institute for Occupational Safety and Health.

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-Z-04120-01:1979 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości chlorku etylenu – Oznaczanie chlorku etylenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [norma wycofana].

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

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE)

nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). Dz. Urz.  
UE z dnia 31.12.2008 r., L 535.

*Soćko R.* (2014). 1,2-Dichloroetan. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 4(82), 23–64.



## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1,2-DICHLOROETANU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania 1,2-dichloroetanu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,2-dichloroetanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,82 mg/m<sup>3</sup> (dla próbki powietrza o objętości 12 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 zawartego w badanym powietrzu 1,2-dichloroetanu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

### 4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g. Czynności związane ze stosowaniem 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 utylizacją.

- 4.1. 1,2-Dichloroetan
- 4.2. Disiarczek węgla
- 4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,2-dichloroetanu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 8 µl (około 9,8 mg) 1,2-dichloroetanu,

kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość 1,2-dichloroetanu w 1 ml tak przygotowanego roztworu.

Roztwór przechowywany w zamrażalniku chłodziarki zachowuje trwałość przez tydzień.

- 4.4. Roztwory wzorcowe robocze 1,2-dichloroetanu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego 1,2-dichloroetanu wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla i wymieszać. Zawartość 1,2-dichloroetanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi, odpowiednio: 9,84; 12,3; 24,6; 49,2; 98,4 i 196,8 µg.

Roztwory przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez tydzień.

- 4.5. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 1 ml odmierzyć 8 µl (około 9,8 mg) 1,2-dichloroetanu, ponownie zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla i dokładnie wymieszać.

- 4.6. Gazy sprężone do chromatografu
- Hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

### 5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować przyrządy pomiarowe i następujący sprzęt pomocniczy:

- 5.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

- 5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie 1,2-dichloroetanu, np. kolumna kapilarna z poli(dimetylosiloksanem) o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,5 µm.

- 5.3. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane, wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg), rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

#### 5.4. Naczynka do desorpcji

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

#### 5.5. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności  $5 \div 5000 \mu\text{l}$ .

#### 5.6. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

#### 5.7. Wyrząsarka mechaniczna.

### 6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg normy (PN-Z-04008-7). W miejscu pobierania próbek powietrza przez rurkę pochłaniającą wg punktu 5.3. przepuścić do 12 l badanego powietrza, ze strumieniem objętości nie większym niż 6 l/h.

Próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej 8 dni.

### 7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielanie 1,2-dichloroetanu od disiarczku węgla oraz innych substancji jednocześnie występujących w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 5.2. przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura dozowania 70 °C
- temperatura kolumny 50 °C
- temperatura detektora 210 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,3 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 20: 1
- dozowanie próbki 2  $\mu\text{l}$ .

### 8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć strzykawką, wg punktu 5.5., po 2  $\mu\text{l}$  roztworów wzorcowych roboczych 1,2-dichloroetanu wg punktu 4.4. Przed pobraniem próbki strzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzanym roztworem. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu. Odczytać powierzchnię pików wg 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 1,2-dichloroetanu w 1 ml roztworów, w mikrogramach, a na osi rzędnych odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

### 9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek do desorpcji wg punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.5. po 1 ml disiarczku węgla, naczynka szczelnie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 2  $\mu\text{l}$  roztworu znad dłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,2-dichloroetanu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość 1,2-dichloroetanu w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 1,2-dichloroetanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. Zawartość 1,2-dichloroetanu oznaczona w krótszej warstwie węgla aktywnego nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie węgla.

### 10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek do desorpcji, wg punktu 5.4., przesypać dłuższą warstwę węgla aktywnego (100 mg) z rurki pochłaniającej wg punktu 5.3. Następnie dodać po 5  $\mu\text{l}$  roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 4.5. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką, wg punktu 5.5., po 1 ml disiarczku węgla. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie 1,2-dichloroetanu, w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych

przez dodanie do 1 ml disiarczku węgla po 5  $\mu$ l roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 4.5.

Współczynnik desorpcji 1,2-dichloroetanu ( $d$ ) obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

$P_d$  – średnia powierzchnia pików 1,2-dichloroetanu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

$P_o$  – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,2-dichloroetanu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

$P_p$  – średnia powierzchnia pików 1,2-dichloroetanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1,2-dichloroetanu ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ( $d$ ).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

## 10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,2-dichloroetanu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny wg wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

$m_1$  – zawartość 1,2-dichloroetanu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

$m_2$  – zawartość 1,2-dichloroetanu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

$\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg punktu 10.