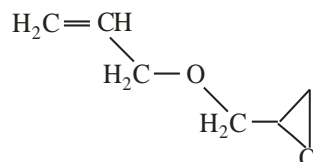


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

3-(2,3-Epoksypropoksy)propen – metoda oznaczania



Numer CAS: 106-92-3

Słowa kluczowe: 3-(2,3-Epoksypropoksy)propen, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: allyl glycidyl ether, air, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną dichlorometanu i metanolu oraz analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,75 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

3-(2,3-Epoksypropoksy)propen jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym nieprzyjemnym zapachu. Na skalę przemysłową związek jest wytwarzany przez kondensację prop-2-en-1-olu z 1-chloro-2,3-epoksypropanem. W dalszym etapie następuje odszczepienie chlorowodoru wskutek działania wodorotlenkiem sodu i następnie tworzenie się pierścienia epoksydowego.

3-(2,3-Epoksypropoksy)propen jest stosowany jako związek pośredni do otrzymywania żywic syntetycznych oraz jako stabilizator związków chlorowanych, żywic winylowych i kauczuku.

Osobami narażonymi na działanie tego związku są głównie pracownicy zatrudnieni przy jego produkcji.

3-(2,3-Epoksypropoksy)propen w postaci par wchłania się do organizmu przez drogi oddechowe, a w postaci ciekłej przez nieuszkodzoną skórę. W wyniku narażenia ostrego i przewlekłego na 3-(2,3-epoksypropoksy)propen u ludzi występują głównie: objawy działania drażniącego na układ oddechowy, zapalenia skóry, uczulenia oraz podrażnienia błon śluzowych, oczu i gardła.

3-(2,3-Epoksypropoksy)propen, zgodnie z klasyfikacją zamieszczoną w załączniku do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem – jest substancją łatwo palną, rakotwórczą (kategoria 3. – ograniczone dowody działania rakotwórczego), mutagenną (kategoria 3. – możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia), szkodliwą – działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu, drażniącą – działa drażniąco na drogi oddechowe i skórę, stwarza ryzyko poważnego uszkodzenia oczu, a także może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą. Działa szkodliwie na organizmy wodne – może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu nie zostały w Polsce dotychczas ustalone. Zespół Ekspertów do spraw Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Najwyższych Dopuszczalnych Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zatwierdził dla 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu wartość NDS wynoszącą 6 mg/m^3 i wartość NDSch wynoszącą 12 mg/m^3 . Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń zostały przyjęte przez Międzyresortową Komisję i zgłoszone do Ministerstwa Gospodarki i Pracy celem zatwierdzenia prawnie obowiązujących wartości.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Najmniejsze stężenie 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,75 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną dichlorometanu i metanolu oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać uprawnionym instytucjom do utylizacji.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 3-(2,3-Epoksypropoksy)propen

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Mieszanina dichlorometanu i metanolu w stosunku objętościowym

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 25 ml należy odmierzyć 19 μ l (około 18 mg) 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,72 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,125; 0,251; 0,5; 1; 2 i 4 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

5.6. Roztwór wzorcowy do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Odważyć około 144 mg 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu wg punktu 5.1., przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 14,4 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.4., 5.5. i 5.6. przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej czternaście dni.

5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny do chromatografii o uziarnieniu $0,7 \div 1,0$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze 150 °C. Stosowany węgiel nie powinien zawierać zanieczyszczeń przeszkadzających w oznaczaniu. Każdą nową partię węgla aktywnego należy zbadać wg rozdziału 12., ustalając warunki desorpcji dla oznaczanego związku.

5.8. Włókno szklane

Włókno szklane należy przed użyciem pociąć na kawałki o długości 0,5 cm, a następnie przemyć dwiema porcjami etanolu i pozostawić do wyschnięcia. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową umożliwiającą dzielenie próbek.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu od dichlorometanu, metanolu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym poli(5% difenyl-95% dimetylosiloksanem), o grubości filmu 0,25 µm.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 1000; 2500 i 5000 µl.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobieranie roztworu bez ich otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 8.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem, przygotowane wg punktu 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichlorku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurek szklanych wg punktu 6.6. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.7. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg węgla, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegódkami z włókna szklanego wg punktu 5.8. Natychmiast po napełnieniu rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami.

Dopuszcza się stosowanie równoważnych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.6. należy przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej czternaście dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu od dichlorometanu, metanolu oraz substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 70 °C 6,5 min
 - przyrost temperatury 25 °C/min
 - temperatura końcowa 150 °C
- temperatura dozownika 220 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min

– strumień objętości wodoru	40 ml/min
– strumień objętości powietrza	450 ml/min
– dzielnik próbki	20 :1.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 μ l wg punktu 6.3. po 1 μ l roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu 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.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml roztworu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać po 1 μ l roztworu znad dłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg rozdziału 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu według 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 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu w roztworze znad krótszej warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W pięciu naczynkach wg punktu 6.4. umieścić węgiel aktywny wg punktu 5.7. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. 100 mg. Następnie dodać po 5 μ l roztworu wzorcowego do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.6. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą 100 mg węgla aktywnego wg punktu 5.7. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml roztworu wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, które przygotowuje się przez dodanie do 1 ml roztworu wg punktu 5.2. po 5 μ l roztworu wg punktu 5.6. Oznaczenie badanej substancji wykonać wg rozdziału 11.

Współczynnik desorpcji dla 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia piku 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa 3-(2,3-epoksypropoksy)propenu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg rozdziału 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett–Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett–Packard i programem ChemiStation, detektorem płomienio-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną Rtx-5MS o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, z usieciowanym poli(5% difenilo-95% dimetylosiloksanem), o grubości filmu 0,25 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 0,009 ÷ 0,288 mg/ml (0,75 ÷ 24 mg/m³ dla próbki powietrza 12 l)
- wydajność desorpcji: 100%
- granica wykrywalności: $x_{gw} = 0,0008 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $x_{ozn} = 0,0028 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji: $R = 1$

- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,17\%$
- niepewność całkowita metody: 9,90 %.

ANNA JEŻEWSKA

Allyl glycidyl ether – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of allyl glycidyl ether vapours on active charcoal, desorption with a solvent mixture (dichloromethane, methanol) and a gas chromatographic (GC-FID) analysis of the obtained solution.

The determination limit of the method is 0.75 mg/m^3 .