Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2005, nr 4(46), s. 107-112

mgr EWA KOZIEŁ
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

1,3-Etylenotiomocznik – metoda oznaczania

Numer CAS: 96-45-7

$C_3H_7N_2S$

Słowa kluczowe: 1,3-etylenotiomocznik, metoda analityczna, metoda HPLC, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: 2-imidazolidinethione, determination in workplace air, HPLC chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania 1,3-etylenotiomocznika w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji aerozolu 1,3-etylenotiomocznika na filtrze szklanym, wymyciu wodą destylowaną i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,01 mg/m^3.

CHARAKTERYSTYKA SUBSTANCJI

1,3-Etylenotiomocznik występuje w postaci białych lub bladozielonych kryształów o słabym, podobnym do chinoliny zapachu. Syntetyzowany jest z etylenodiaminy i disiarczku węgla. Rozpuszcza się w wodzie, słabo w etanolu, metanolu, glikolu etylenowym, a prawie wcale w chloroformie, acetonie i benzenie. W tablicy 1. przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne 1,3-etylenotiomocznika.

1,3-Etylenotiomocznik jest stosowany głównie w przemyśle chemicznym, przede wszystkim jako przyspieszacz w procesach utwardzania neoprenu, kauczuku poliakrylowego i elastomerów, a także w galwanizerniach i odlewnictwie. Jest też produktem pośrednim w produkcji barwników, leków, żywic syntetycznych, a także pestycydów, głównie insektycydów i funigicydów dikarbaminianowych. Występuje w środkach spożywczych, w których są obecne pozostałości niektórych fungicydów oraz w dymie papierosowym.

1,3-Etylenotiomocznik jest umieszczony w wykazie substancji niebezpiecznych. Do organizmu wchłania się głównie przez drogi oddechowe i pokarmowe oraz skórę. Związek

ten może działać drażniąco na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych oraz skórę. Narażenie na związek o dużych stężeniach może powodować zawroty głowy, nudności, przyspieszoną pracę serca i zwiększone ciśnienie krwi. Długotrwałe narażenie na 1,3-etylenotiomocznik może spowodować powiększenie gruczołu tarczycy i zmiany w jej funkcjonowaniu. 1,3-Etylenotiomocznik jest substancją rozpatrywaną jako działającą szkodliwie na funkcje rozrodcze u człowieka. Może działać również szkodliwie na dziecko w łonie matki. W 2001 r. eksperci IARC zaliczyli 1,3-etylenotiomocznik do grupy 3., argumentując to brakiem wystarczających dowodów rakotwórczego działania związku u ludzi i zwierząt doświadczalnych. Narażenie zawodowe na 1,3-etylenotiomocznik dotyczy przede wszystkim osób zatrudnionych w przemyśle chemicznym, metalurgicznym oraz przy stosowaniu tego związku podczas zabiegów agrochemicznych.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń nie zostały w Polsce dotychczas ustalone. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował dla 1,3-etylenotiomocznika wartość NDS wynoszącą 0,1 mg/m^3. Nie ustalono wartości NDSCh 1,3-etylenotiomocznika.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości 1,3-etylenotiomocznika w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem UV/VIS.

Najmniejsze stężenie 1,3-etylenotiomocznika, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,01 mg/m^3.

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 adsorpcji aerozolu 1,3-etylenotiomocznika na filtrze szklanym, wymyciu wodą destylowaną i 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 g.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

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 do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 1,3-Etylenotiomocznik

5.2. Metanol

5.3. Woda czysta do analizy

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml należy odważyć około 8 mg 1,3--etylenotiomocznika wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski wodą destylowaną wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,3-etylenotiomocznika w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,8 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu podstawowego wzorcowego podstawowego wg punktu 5.2., uzupełnić do kreski wodą destylowaną wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,3-etylenotiomocznika w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,08 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze

Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,2; 0,5; 1; 2 i 4 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski wodą destylowaną wg punktu 5.3. i wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość 1,3-etylenotiomocznika w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

5.7. Roztwór do wyznaczania stopnia odzysku

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 40 mg 1,3-etylenotiomocznika wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski wodą destylowaną wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 1,3-etylenotiomocznika w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,4 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.4., 5.5., 5.6. i 5.7. szczelnie zamknięte i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 1 dzień.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym UV/VIS, elektronicznym integratorem oraz pętlą dozowniczą o pojemności 20 μl.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą oznaczenie 1,3-etylenotiomocznika, np.: kolumnę stalową o długości 25 cm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i uziarnieniu 5 μm z prekolumną.

6.3. Mikrostrzykawki

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

6.4. Kolby Erlenmayera

Stosować wyposażone w korki kolby Erlenmayera o pojemności około 25 ml.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości 80 l/h.

6.6. Filtry z włókna szklanego

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy porów 0,8 μm, firmy Whatman.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008/Az1:2004. W miejscu pobierania próbek przez filtr szklany wg punktu 6.6. należy przepuścić 480 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 120 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe 3 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać oznaczenie 1,3-etylenotiomocznika na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). W razie stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- faza ruchoma: metanol-woda 10 : 90 (v/v)
- przepływ fazy ruchomej 1,0 ml/min
- temperatura kolumny 25 ^{o}C
- długość fali analitycznej 234 nm
- objętość pętli dozowniczej 20 μl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 20 μl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 1,3-etylenotiomocznika w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przenieść każdy filtr z obudowy do kolb Erlenmayera wg punktu 6.4. Następnie dodać po 3 ml wody destylowanej wg punktu 5.3., kolby szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartość co pewien czas. Następnie wprowadzić do pętli dozowniczej chromatografu badaną próbkę i wykonać analizę chromatograficzną w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według rozdziału 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,3-etylenotiomocznika według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Zawartość 1,3-etylenotiomocznika w próbce odczytać z krzywej wzorcowej.

11. Wyznaczanie stopnia odzysku

Do pięciu kolb Erlenmayera wg punktu 6.4. wprowadzić filtry szklane wg punktu 6.6. Następnie nanieść po 100 µl roztworu do wyznaczania stopnia odzysku wg punktu 5.7. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Kolby szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać po 3 ml wody destylowanej wg punktu 5.3. Kolby Erlenmayera ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartość co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 3 ml wody destylowanej wg punktu 5.3. po 100 µl roztworu do wyznaczania stopnia odzysku wg punktu 5.7. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg punktu 10.

Stopień odzysku dla 1,3-etylenotiomocznika (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

– P_d – średnia powierzchnia piku 1,3-etylenotiomocznika na chromatogramach roztworów po wymyciu z filtra

– P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji 1,3-etylenotiomocznika na chromatogramach roztworu kontrolnego

– P_p – średnia powierzchnia piku 1,3-etylenotiomocznika na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość stopnia odzysku dla 1,3-etylenotiomocznika ($\overline{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Stopień odzysku należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,3-etylenotiomocznika (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{3 \cdot m}{V \cdot \overline{d}} \cdot 1000,$$

w którym:

– m – masa 1,3-etylenotiomocznika w roztworze znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach

– V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach

– 3 – całkowita objętość badanego roztworu

– $\overline{d}$ – średnia wartość stopnia odzysku wyznaczona wg rozdziału 11.

ZAŁĄCZNIK INFORMACYJNY

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy Gynkotek z detektorem spektrofotometrycznym model UVD 170S i kolumną Nucleosil 100-C_{18}, wyposażony w autosampler oraz komputer.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

– granica wykrywalności: x_{gw} = 0,2 ng/ml
– granica oznaczania ilościowego: x_{ozn} = 0,67 ng/ml
– współczynnik korelacji: R = 0,9996
– całkowita precyzja badania: V_c = 5,20%
– niepewność całkowita metody: 10,67%.

EWA KOZIEŁ

2-Imidazolidinethione – determination method

A b s t r a c t

Air samples were collected by drawing a known volume of air through glass filters. The filters were transferred into vials and the substance was extracted with 3 ml of water. The obtained extracts were analyzed with high performance liquid chromatography with ultraviolet detection.

The determination limit of the method is 0.01 mg/m^3.