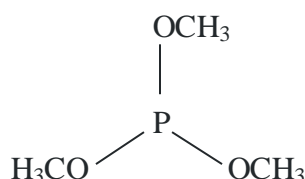


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Trimetoksyfosfan – metoda oznaczania

Numer CAS: 121-45-9



Słowa kluczowe: trimetoksyfosfan, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: trimethyl phosphite, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par trimetoksyfosfanu na filtrze z włókna szklanego i żywicy XAD-7, desorpcji roztworem metanolu w dichlorometanie i analizie chromatograficznej (GC-FPD) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,5 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Trimetoksyfosfan (fosforyn trimetylu, trimetoksyfosfina, TMP) jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym ostrym zapachu.

Trimetoksyfosfan jest stosowany jako: związek pośredni do produkcji pestycydów, surowiec do produkcji ognioodpornych i zmniejszających palność materiałów, np. pianek poliuretanowych i tekstyliów, plastyfikator przy produkcji nylonu, katalizator w reakcjach polimeryzacji oraz reagent syntez organicznych.

Głównymi drogami narażenia na trimetoksyfosfan w warunkach pracy zawodowej są układ oddechowy i skóra. Trimetoksyfosfan może drażnić nos, gardło i płuca. Powtarzające się narażenie może doprowadzić do rozedmy płuc, a także powodować uszkodzenie wątroby i nerek.

Trimetoksyfosfan nie jest umieszczony w wykazie substancji niebezpiecznych. Wartości normatywne trimetoksyfosfanu podane w rozporządzeniu ministra gospodarki i pracy z dnia 10 października 2005 r. zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. wynoszą: NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) – 5 mg/m³ i NDSch (najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe) – 10 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości trimetoksyfosfanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-fotometryczną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie trimetoksyfosfanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,5 \text{ mg/m}^3$.

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 par trimetoksyfosfanu na filtrze z włókna szklanego i żywicy XAD-7, desorpcji roztworem metanolu w dichlorometanie i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

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

4.2. Dokładność ważenia

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

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi 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.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Trimetoksyfosfan

Stosować trimetoksyfosfan wg punktu 4.1.

5.2. Mieszanka dichlorometanu i metanolu w stosunku objętościowym 95 + 5

Stosować mieszaninę dichlorometanu i metanolu wg punktu 4.1.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy trimetoksyfosfanu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml dodać $143 \mu\text{l}$ (około 150 mg) trimetoksyfosfanu wg punktu 5.1., kolbę ponownie zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 5.2. i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie trimetoksyfosfanu w tak przygotowanym roztworze wynosi 15 mg/ml . Tak przygotowany roztwór szczelnie zamknięty i przechowywany w chłodziarce jest trwały 2 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze trimetoksyfosfanu

Do 6 rurek nanieść na filtr znajdujący się przed 200 mg warstwą żywicy XAD-7 wg punktu 6.6. roztwór wzorcowy podstawowy wg punktu 5.3. w ilości: 1; 3; 5; 10; 15 i 25 μl . Przez każdą rurkę przepuścić 30 l powietrza o strumieniu objętości 5 l/h. Rurki pozostawić w zamrażalniku chłodziarki do następnego dnia. Następnie przenieść filtr i dłuższą warstwę żywicy XAD-7 z rurek do naczynek do desorpcji, dodać po 1,5 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. W 1 mililitrze tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 10; 30; 50; 100; 150 i 250 μg trimetoksyfosfanu.

5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-fotometrycznym z filtrem fosforowym i elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną, która umożliwi rozdział trimetoksyfosfanu od innych występujących jednocześnie w badanym powietrzu substancji zawierających fosfor, np.: kolumnę kapilarną z usieciowaną żywicą metylosilikonową o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 μm .

6.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności od 10 do 2500 μl .

6.4. Naczynka do desorpcji

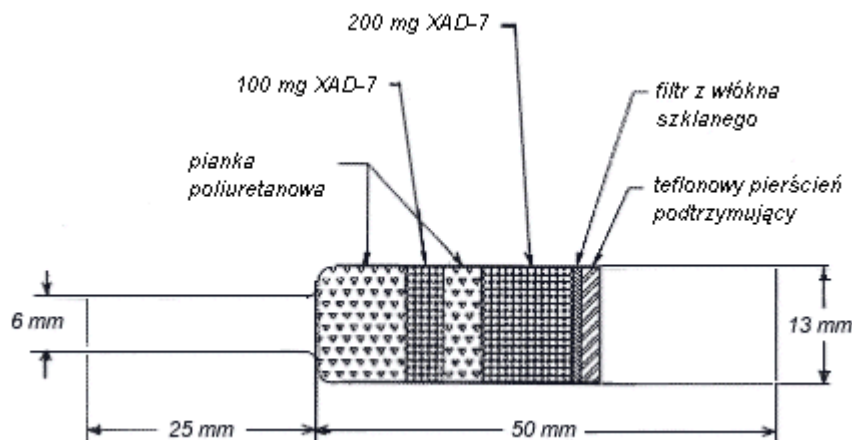
Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwi pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Pompa ssąca

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

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu szklane rurki pochłaniające (rys. 1.) wypełnione dwiema (200 i 100 mg) warstwami żywicy XAD-7 rozdzielonymi i ograniczonymi od strony krótszej warstwy pianką z poliuretanu. Dłuższa warstwa żywicy jest ograniczona filtrem z włókna szklanego.



Rys. 1. Schemat rurki pochłaniającej

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą przepuścić 30 l badanego powietrza ze stałym (nie większym niż 5 l/h) strumieniem objętości. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez 6 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział trimetoksyfosfanu od występujących w badanym powietrzu innych substancji zawierających fosfor.

W wypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 6.2., optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

– temperatura dozownika	250 °C
– temperatura kolumny programowana:	
- temperatura początkowa	80 °C
- I przyrost temperatury	10 °C/min do 140 °C
- II przyrost temperatury	20 °C/min do 300 °C
- temperatura końcowa	300 °C przez 1 min
– temperatura detektora FPD	250 °C
– strumień objętości gazu nośnego (hel)	2 ml/min
– strumień objętości wodoru	75 ml/min
– strumień objętości powietrza	90 ml/min
– dzielnik próbki	9 :1.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.4. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia mikrostrzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzanym roztworem.

Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnię pików według 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 trimetoksyfosfanu w 1 ml roztworów wzorcowych (w mikrogramach), 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 filtr z włókna szklanego umieścić w naczynku wg punktu 6.4. i przesypać do niego dłuższą warstwę żywicy XAD-7 z rurki pochłaniającej. Krótszą warstwę sorbentu przesypać do drugiego naczynka wg punktu 6.4. i dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1,5 ml rozpuszczalnika wg punktu 5.2. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 µl roztworu uzyskanego po desorpcji filtra i dłuższej warstwy żywicy XAD-7 i badać chromatograficznie w warunkach określonych w rozdziale 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny

pomiar. Z uzyskanych chromatogramów odczytać powierzchnie pików trimetoksyfosfanu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość w mikrogramach trimetoksyfosfanu w roztworze. W taki sam sposób wykonać oznaczanie trimetoksyfosfanu w roztworze uzyskanym po desorpcji krótszej warstwy żywicy XAD-7.

Jeśli zawartość trimetoksyfosfanu w krótszej warstwie żywicy XAD-7 przekracza 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie, to wynik oznaczania należy traktować jako orientacyjny.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie trimetoksyfosfanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 1,5}{V},$$

w którym:

m_1 – masa trimetoksyfosfanu w roztworze uzyskanym po desorpcji filtra i dłuższej warstwy żywicy XAD-7 odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach

m_2 – masa trimetoksyfosfanu w roztworze uzyskanym po desorpcji krótszej warstwy żywicy XAD-7 odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach

V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą w litrach

1,5 – ilość rozpuszczalnika użytego do desorpcji.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy firmy Perkin Elmer Autosystem XL z systemem Turbochrom Workstation 6.2.0. z detektorem płomieniowo-fotometrycznym z filtrem fosforowym oraz kolumną kapilarną PE-1 o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowaną żywicą metylosilikonową, o grubości filmu 0,25 μm . Stosowano rurki adsorpcyjne wypełnione żywicą XAD-7 i filtrem z włókna szklanego, firmy SKC nr kat. 226-57.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 0,01 ÷ 0,25 mg/ml (0,5 ÷ 12,5 mg/m³ dla próbki powietrza 30 l i 1,5 ml rozpuszczalnika użytego do desorpcji)
- granica wykrywalności: $x_{gw} = 1,72 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $x_{ozn} = 5,7 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji: $R = 0,9998$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,21\%$
- niepewność całkowita metody: 16,10%.

ANNA JEŻEWSKA

Trimethyl phosphite – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of trimethyl phosphite on glass fiber filter and resin XAD-7 and desorption with 1,5 mL of dichloromethane – methanol (95:5) mixture. The obtained solution is analyzed by gas chromatographic with a flame photometric detector (GC-FPD).

The determination limit of the method is 0.5 mg/m³.