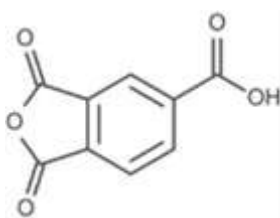


# Bezwodnik trimelitowy

## - metoda oznaczania

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



Numer CAS: 552-30-7

**Słowa kluczowe:** bezwodnik trimelitowy, TMA, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

**Keywords:** trimellitic anhydride, determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

### Streszczenie

Metoda polega na pobieraniu zawartego w powietrzu bezwodnika trimelitowego na filtr z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetyloksybenzylaminą i ftalanem dioktylu, następnie

ekstrakcji utworzonych pochodnych wodnym roztworem amoniaku i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Oznaczalność metody wynosi 0,004 mg/m<sup>3</sup>.

### Summary

A worker's exposure to airborne trimellitic anhydride is determined with glass fiber filters (37 mm) with 3,4-dimethoxybenzylamine and dioctyl phthalate. Samples are extracted with aqueous

ammonium hydroxide and analysed by HPLC using a DAD detector. The working range is 0.004 to 0.08 mg/m<sup>3</sup> for a 480-L air sample.

## UWAGI WSTĘPNE

Bezwodnik trimelitowy (TMA; 1,2-bezwodnik kwasu benzeno-1,2,4-trikarboksylowego) jest białym, krystalicznym ciałem stałym. Otrzymywany jest w wyniku utleniania 1,3,4-trimetylobenzenu w obecności katalizatora. Początkowo tworzy się kwas trimelitowy, z którego po dehydratacji uzyskuje się bezwodnik. Narażenie zawodowe na bezwodnik trimelitowy może wystąpić podczas syntezy substancji lub w trakcie jej przetwarzania.

Bezwodnik trimelitowy stosuje się jako substancję wyjściową do wytwarzania polimerów i związków pośrednich w przemyśle chemicznym. Używa się go w: żywicach do wytwarzania powłok proszkowych, tuszach, przewodach emaliowanych, wysokowydajnych plastikach o małej lotności oraz polimerach konstrukcyjnych do zastosowań wysokotemperaturowych.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia eks-

perci UE (WE 1272/2008) zaklasyfikowali bezwodnik trimelitowy do substancji o działaniu drażniącym na drogi oddechowe, stwarzającej ryzyko poważnego uszkodzenia oczu oraz mogącej powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową i w kontakcie ze skórą.

Wartości normatywów higienicznych w Polsce dla bezwodnika trimelitowego – zgodnie z rozporządzeniem ministra pracy i polityki społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. (DzU nr 275, poz. 1621) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU nr 217, poz. 1833 ze zm.) – wynoszą: 0,04 mg/m<sup>3</sup> najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) oraz 0,08 mg/m<sup>3</sup> najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh).

## PROCEDURA ANALITYCZNA

### 1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości bezwodnika trimelitowego w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie bezwodnika trimelitowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,004 mg/m<sup>3</sup>.

### 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 pobieraniu zawartego w powietrzu bezwodnika trimelitowego na filtr z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu, ekstrakcji utworzonych pochodnych wodnym roztworem amoniaku i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

### 4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

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.

- 4.1. Acetonitryl
- 4.2. Amoniak, roztwór o stężeniu 0,02 mol/l
- 4.3. Bezwodnik trimelitowy
- 4.4. 3,4-Dimetoksybenzyloamina
- 4.5. Ftalan dioktylu
- 4.6. Kwas fosforowy(V), roztwór 0,1-procentowy (v/v)
- 4.7. Metanol
- 4.8. Roztwór wzorcowy podstawowy bezwodnika trimelitowego

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml należy odważyć 12,8 mg bezwodnika trimelitowego wg punktu 4.3., kolbę zważyć, dodać 2 ml acetonitrylu wg punktu 4.1., dwie krople 3,4-dimetoksybenzyloaminy wg punktu 4.4. i rozpuścić zawartość za pomocą łaźni ultradźwiękowej wg punktu 5.7. Kolbę uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie bezwodnika trimelitowego w tak przygotowanym roztworze wynosi 1,28 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej trzy dni.

- 4.9. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 5; 8; 15; 25; 50 i 100  $\mu$ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.8., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość bezwodnika trimelitowego w 1 ml tak przygotowanych roztworów odpowiednio wynosi: 0,64; 1,024; 1,92; 3,2; 6,4 i 12,8  $\mu$ g.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej trzy dni.

- 4.10. Roztwór do wyznaczania współczynnika odzysku

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 100 ml odważyć około 38,4 mg bezwodnika trimelitowego wg punktu 4.3., zważyć, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 4.1. i

dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość bezwodnika trimelitowego. Stężenie bezwodnika trimelitowego w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,384 mg/ml.

Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

- 4.11. Roztwór 3,4-dimetoksybenzyloaminy

Do kolby miarowej o pojemności 5 ml odmierzyć 45  $\mu$ l 3,4-dimetoksybenzyloaminy wg punktu 4.4., uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 4.1. i dokładnie wymieszać. Stężenie 3,4-dimetoksybenzyloaminy w tak przygotowanym roztworze wynosi około 10 mg/ml.

Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

- 4.12. Roztwór pokrywający

W kolbie wg punktu 5.5. umieścić 0,36 ml (około 0,4 g) 3,4-dimetoksybenzyloaminy wg punktu 4.4. i 0,4 ml (około 0,4 g) ftalanu dioktylu wg punktu 4.5., dodać 16 ml metanolu wg punktu 4.7. i dokładnie wymieszać.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez trzydzieści dni.

- 4.13. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm z oprawkami. Na filtry nanosić po 0,4 ml roztworu pokrywającego wg punktu 4.12., pozostawić na powietrzu przez 5 min i w eksykatorze przez noc. Filtry umieścić w ciemnym naczyniu i szczelnie zamknąć. Przechowywać w zamrażalniku chłodziarki nie dłużej niż trzydzieści dni.

## 5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

- 5.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym i elektronicznym integratorem.

- 5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie bezwodnika trimelitowego, np. kolumna oktadecylowa o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i uziarnieniu 5  $\mu$ m z przedkolumną.

- 5.3. Filtry strzykawkowe

Filtry strzykawkowe nylonowe o średnicy 25 mm

i wielkości porów 0,45  $\mu\text{m}$ .

#### 5.4. Mikrostrzykawkki do cieczy

Mikrostrzykawkki do cieczy o pojemności 5  $\div$  2500  $\mu\text{l}$ .

#### 5.5. Kolby

Wyposażone w korki kolby stożkowe Erlenmeyera o pojemności 25 ml.

#### 5.6. Pompa ssąca

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

#### 5.7. Łaźnia ultradźwiękowa.

### 6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez dwa filtry wg punktu 4.13., połączone szeregowo i umieszczone w oprawkach, należy przepuścić do 480 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 120 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej trzy dni.

### 7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział bezwodnika trimelitowego od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 5.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny 23  $^{\circ}\text{C}$
- faza ruchoma (metanol: 0,1-procentowy kwas fosforowy(V)) 25: 75
- natężenie przepływu fazy ruchomej 1 ml/min
- długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego 205 nm
- objętość wstrzykiwanej próbki 10  $\mu\text{l}$ .

### 8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 10  $\mu\text{l}$  roztworów wzorcowych roboczych bezwodnika trimelitowego wg punktu 4.9. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. W wyniku reakcji derywatywacji powstają dwie pochodne (izomery) bezwodnika trimelitowego. Odczytać powierzchnie obu pików według wskazań integratora, zsumować i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość bezwodnika trimelitowego w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

### 9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza na filtry (na każdy osobno) przenieść je do kolb wg punktu 5.5. Następnie dodać 3 ml roztworu wg punktu 4.2., kolbę zamknąć i pozostawić przez 15 min w łaźni ultradźwiękowej wg punktu 5.7. Po tym czasie roztwór znad filtra przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.3. i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie obu pików według wskazań integratora, zsumować i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość bezwodnika trimelitowego w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

W taki sam sposób wykonać oznaczenie bezwodnika trimelitowego w roztworze znad drugiego filtra. Masa bezwodnika trimelitowego oznaczona w roztworze znad drugiego filtra nie powinna przekraczać 10% masy oznaczonej w roztworze znad pierwszego filtra, gdyż w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

## 10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

W pięciu kolbach wg punktu 5.5. umieścić filtry wg punktu 4.13. Na każdy filtr nanieść po 50  $\mu\text{l}$  roztworu do wyznaczania współczynnika odzysku wg punktu 4.10. i pozostawić do wyschnięcia filtrów. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Następnie dodać po 3 ml roztworu wg punktu 4.2. Kolby zamknąć i wytrząsać w łaźni ultradźwiękowej przez 15 min. Po tym czasie roztwór znad filtra przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.3. i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar.

Jednocześnie wykonać oznaczanie bezwodnika trimelitowego co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie mikrostrzykawką wg punktu 5.4. po 50  $\mu\text{l}$  roztworu do wyznaczania współczynnika odzysku wg punktu 4.6., następnie 1 ml roztworu wg punktu 4.11. i 2 ml roztworu wg punktu 4.2. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

Współczynnik odzysku dla bezwodnika trimelitowego ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

$P_d$  – średnia powierzchnia sumy pików pochodnych bezwodnika trimelitowego na chromatogramach roztworów po odzysku,  
 $P_o$  – średnia powierzchnia sumy pików o czasach retencji pochodnych bezwodnika

trimelitowego na chromatogramach roztworu kontrolnego,

$P_p$  – średnia powierzchnia sumy pików pochodnych bezwodnika trimelitowego na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla bezwodnika trimelitowego ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ( $d$ ).

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

## 11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie bezwodnika trimelitowego ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{3 \cdot (m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

$m_1$  – masa bezwodnika trimelitowego w roztworze znad pierwszego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

$m_2$  – masa bezwodnika trimelitowego w roztworze znad drugiego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

$\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona zgodnie z punktem 10.,

3 – stosunek całkowitej objętości badanego roztworu do objętości wziętej do analizy.

## INFORMACJE DODATKOWE

W badaniach zastosowano:

– chromatograf cieczerwowy (firmy Agilent Technologies, Waldbronn, Niemcy) seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) i fluorymetrycznym (FLD) sprzężonym on-line. Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek G2258-90010 (Agilent Technologies). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych

zastosowano oprogramowanie ChemStation

– kolumnę chromatograficzną Ultra C18 o wymiarach (250 x 4,6 mm) o  $d_p = 5 \mu\text{m}$ , z przedkolumną o wymiarach: 10 x 4,0 mm (Restek, Bellefonte, PA, USA)

– bibułę filtracyjną jakościową o średniej szybkości sączenia (POCH, Gliwice), z której wycięto krążki o średnicy 37 mm

- filtry z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu o średnicy 37 mm z oprawkami, nr kat. 225-9010 (SKC, Inc., Eighty Four, PA, USA).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,64 ÷ 12,8 µg/ml (0,004 ÷ 0,08 mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza 480 l)

- granica wykrywalności, LOD 4,36 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 13,07 ng/ml
- współczynnik korelacji, *R* 0,9999
- całkowita precyzja badania, *V<sub>c</sub>* 5,2%
- względna niepewność całkowita 11,31%.