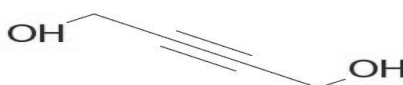


dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI
mgr MARZENA BONCZAROWSKA
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

But-2-yno-1,4-diol

– metoda oznaczania



Numer CAS: 110-65-6

Słowa kluczowe: but-2-yno-1,4-diol, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Keywords: 1,4-butanediol, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń but-2-yno-1,4-diolu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na adsorpcji but-2-yno-1,4-diolu na Amberlicie XAD-7, desorpcji związku wodą i analizie chromatograficznej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,025 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 200 l).

UWAGI WSTĘPNE

But-2-yno-1,4-diol (1,4-butanediol, butynodiol-1,4, 2-butyne-1,4-diol, 1,4-dihydroksy-2-butyne, bis(hydroksymetylo)acetylen; nazwa handlowa: Agrisynth B3D) jest ciałem stałym o żółtym zabarwieniu, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Związek jest otrzymywany w syntezie Reppe – reakcji acetyleny z formaldehydem (roztwór wodny 30- ÷ 50-procentowy) przebiegającej pod wysokim ciśnieniem. Reakcja przebiega w systemie zamkniętym, w temperaturze 80 ÷ 100 °C i jest katalizowana acetylenkiem miedzi(I).

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne but-2-yno-1,4-diolu:

- | | |
|-------------------------|--|
| – wzór sumaryczny | C ₄ H ₆ O ₂ |
| – masa cząsteczkowa | 86,09 |
| – temperatura topnienia | 50 °C |

– temperatura wrzenia	238 °C przy 101,3 Pa > 200 °C (powolny rozkład między temp. 160 i 200 °C; gwałtowny rozkład powyżej w temp. 200 °C)
– temperatura zapłonu	152 °C
– gęstość względna (woda = 1)	1,115 w temp. 20 °C
– prężność par	0,17 Pa w temp. 20 °C
– rozpuszczalność w wodzie	miesza się w każdym stosunku.

But-2-yno-1,4-diol jest wykorzystywany głównie do produkcji butanodiolu i butenodiolu przez uwodornienie w wodnych roztworach. Stosowany jest również jako: inhibitor korozji, stabilizator chlorowanych węglowodorów, dodatek do farb i lakierów, składnik środków myjących i czyszczących (głównie do instalacji sanitarnych, fasad budynków i samochodów), składnik środków opóźniających palenie oraz w procesach chemicznych do wytrawiania powierzchni metali i do syntezy polioli (akcelerator polimeryzacji), insektycydów i farmaceutyków.

Narażenie inhalacyjne w środowisku pracy obejmuje przede wszystkim narażenie na pył substancji i aerozole w roztworach, natomiast narażenie na pary jest niewielkie z powodu ich niskiej prężności (< 0,2 Pa w temp. 20 °C). Czysty but-2-yno-1,4-diol i jego stężone roztwory (> 50-procentowe) są uważane za żrące.

But-2-yno-1,4-diol, zgodnie z tabelą 3.2. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (DzUrz UE z dnia 31.12.2008 r. L 353), zaklasyfikowano jako:

- C – produkt żrący
- T – substancja toksyczna
- Xn – produkt szkodliwy
- R23/25 – działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu
- R21 – działa szkodliwie w kontakcie ze skórą
- R43 – może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą
- R48/22 – działa szkodliwie po połknięciu, stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.

Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) but-2-yno-1,4-diolu w środowisku pracy wynosi 0,25 mg/m³, a najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) – 0,5 mg/m³. Substancji przypisano także symbole: C – substancja o działaniu żrącym, Sk – substancja wchłania się przez skórę oraz A – substancja o działaniu uczulającym.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości but-2-yno-1,4-diolu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie but-2-yno-1,4-diolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,025 mg/m³.

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 but-2-yno-1,4-diolu na Amberlicie XAD-7, desorpcji związku wodą i analizie chromatograficznej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować, o ile nie zaznaczono inaczej, odczynniki i substancje wzorcowe 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

Wszystkie czynności, podczas których używa się substancji wzorcowych, 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 ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. But-2-yno-1,4-diol \geq 99-procentowy

Stosować według punktu 4.

5.2. Woda

Stosować wodę destylowaną.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy but-2-yno-1,4-diolu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml zważyć 10,0 mg but-2-yno-1,4-diolu. Zawartość kolby rozpuścić w wodzie i dopełnić do kreski.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 14 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze but-2-yno-1,4-diolu

Do siedmiu naczynek według punktu 6.7. odmierzyć w mikrolitrach: 0; 5; 10; 25; 50; 75 i 100 roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.3., dopełnić wodą do 1 ml i wymieszać. Zawartości but-2-yno-1,4-diolu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą w mikrogramach: 0; 5; 10; 25; 50; 75 i 100, co odpowiada stężeniom związku w zakresie 0,025 ÷ 0,5 mg w 1 m³ powietrza przy pobieraniu próbek powietrza według punktu 7. i wykonaniu oznaczania według punktu 10.

Roztwory wzorcowe przygotowane według punktu 5.4. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział but-2-yno-1,4-diolu od rozpuszczalnika oraz innych, występujących jednocześnie w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną wypełnioną średniopolarną fazą stacjonarną o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 2 μm .

6.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel lub argon jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora, o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

6.4. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.5. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 10; 50 i 100 μl .

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza w strefie oddychania pracownika, ze stałym strumieniem objętości według punktu 7.

6.7. Naczynka

Stosować naczynka szklane, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającymi pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka mieszczącego po 100 mg sorbentu według punktu 6.8. oraz 1 ml roztworu ekstrakcyjnego.

6.8. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami Amberlitu XAD-7 (100 i 50 mg), rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Każdą używaną partię rurek zawierających sorbent należy zbadać zgodnie z punktem 11., ustalając współczynnik desorpcji dla but-2-yno-1,4-diolu.

6.9. Łaźnia

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbek zdjęć kapturki z rurki pochłaniającej, umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Przez rurkę pochłaniającą według punktu 6.8. przepuścić do 200 l badanego powietrza przy przepływie nie większym niż 1 l/min. Pobrane na rurki próbki zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są nietrwałe i muszą zostać poddane analizie najpóźniej następnego dnia po dostarczeniu do laboratorium.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział but-2-yno-1,4-diolu od wody i substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej według punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– praca komory nastrzykowej	uaktywnienie zaworu usuwania przy wlocie (<i>inlet purge valve</i>) przez 0,1 s
– temperatura kolumny – programowana	90 °C (0,1 min) → przyrost 50 °C/min → 160 °C (3 min) → przyrost 50 °C/min → 200 °C (3 min)
– dozownik temperatura/tryb pracy	200 °C <i>split</i>
– temperatura detektora	230 °C
– gaz nośny	hel
– strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę	4,2 ml/min
– strumień objętości gazu uzupełniającego	16,8 ml/min
– strumień objętości wodoru	30 ml/min
– strumień objętości powietrza	420 ml/min
– detektor	płomieniowo-jonizacyjny (FID)
– objętość wstrzykiwanej próbki	3 µl.

Nową kolumnę należy kondycjonować w temperaturze 150 °C (w strumieniu gazu nośnego) do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki według punktu 6.5. po 3 µl roztworów roboczych, przygotowanych według punktu 5.4. i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 8. Przed pobraniem kolejnych roztworów strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości but-2-yno-1,4-diolu w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych, zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza w warunkach podanych w punkcie 7., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do naczynek według punktu 6.7. Dodać po 1 ml wody, naczynka szczelnie zamknąć, umieścić w łaźni ultradźwiękowej według punktu 6.9. i pozostawić na 60 min. Następnie pobrać 3 µl roztworu z nadłuższej warstwy sorbentu i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 9. Oznaczanie z każdego roztworu wykonać co

najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora, obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość but-2-yno-1,4-diolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory z nad krótszej warstwy sorbentu. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 6.7. przesypać dłuższą warstwę Amberlitu XAD-7 z rurek pochłaniających według punktu 6.8. i dodać mikrostrzykawką po 50 μ l roztworu wzorcowego podstawowego but-2-yno-1,4-diolu według punktu 5.3. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml wody i tak postępować, jak z próbkami badanymi w warunkach podanych w punkcie 10. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej dwóch roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 50 μ l roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.3. do 1 ml wody oraz próbki kontrolnej zawierającej 100 mg stosowanego adsorbentu i 1 ml wody.

Współczynnik desorpcji dla but-2-yno-1,4-diolu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików but-2-yno-1,4-diolu z chromatogramów roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji but-2-yno-1,4-diolu z chromatogramów roztworów kontrolnych,
- P_p – średnia powierzchnia pików but-2-yno-1,4-diolu z chromatogramów roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią arytmetyczną wartość współczynnika desorpcji oznaczanej substancji (d) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla nowej partii rurek pochłaniających według punktu 6.8.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie but-2-yno-1,4-diolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa badanego but-2-yno-1,4-diolu w roztworze z nad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa badanego but-2-yno-1,4-diolu w roztworze z nad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,
 \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji but-2-yno-1,4-diolu wyznaczona według punktu 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną (30 m x 0,53 mm) wypełnioną polarną fazą stacjonarną FFAP (grubość filmu 2 μm).

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	5 ÷ 100 $\mu\text{g/ml}$ 0,025 ÷ 0,5 mg/m^3 dla próbki powietrza o objętości 200 l
– granica wykrywalności, X_{gw}	1,1 $\mu\text{g/ml}$
– granica oznaczania ilościowego, X_{gozn}	3,5 $\mu\text{g/ml}$
– współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r	0,998
– całkowita precyzja badania, V_c	10%
– niepewność rozszerzona metody	13,75%.

SŁAWOMIR BRZEŹNICKI, MARZENA BONCZAROWSKA, JAN GROMIEC

1,4-Butynediol – a determination method

A b s t r a c t

This method is based on the adsorption of 1,4-Butynediol on Amberlite XAD-7 resin. Samples are desorbed with water and analysed with gas chromatography using flame ionization detection (GC-FID).

The determination limit of the method is 0.025 mg/m^3 .