

Dinitrotoluen

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Dinitrotoluene

Determination in workplace air

dr inż. ANNA JEŻEWSKA

<https://orcid.org/0000-0002-8765-4079>

e-mail: anjez@ciop.pl

dr inż. DOROTA KONDEJ

<https://orcid.org/0000-0001-9033-1273>

e-mail: dokon@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS 25321-14-6

Streszczenie

Dinitrotoluen (DNT) to żółte, krystaliczne ciało stałe o charakterystycznym zapachu. Może składać się z sześciu izomerów, ale tylko dwa (2,4-DNT i 2,6-DNT) mają znaczenie przemysłowe. Dinitrotoluen może powodować nowotwory. Celem prac badawczych było opracowanie metody oznaczania mieszaniny izomerów dinitrotolenu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi oznaczanie jego stężeń na poziomie 0,033 mg/m³. Opracowana metoda polega na zatrzymaniu zawartej w powietrzu mieszaniny izomerów dinitrotolenu na włóknie szklanym i żelu krzemionkowym, ekstrakcji metanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Badania wykonano z zastosowaniem chromatografu cieczonego (HPLC) serii 1200 firmy Agilent Technologies z detektorem diodowym (DAD). Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Metoda umożliwia oznaczanie mieszaniny izomerów dinitrotolenu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 0,033 ÷ 0,66 mg/m³. Opisana metoda analityczna umożliwia oznaczanie mieszaniny izomerów dinitrotolenu w powietrzu na stanowiskach pracy, w obecności: tolueno-2,4-diaminy, tolueno-2,6-diaminy, diizocyjanianu tolueno-2,4-diyłu, diizocyjanianu tolueno-2,6-diyłu i toluenu. Opracowana metoda oznaczania mieszaniny izomerów dinitrotolenu w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: dinitrotoluen, substancja rakotwórcza, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2021-2022 w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rozwoju, Pracy i Technologii. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

Dinitrotoluene (DNT) is a yellow, crystalline solid with a characteristic odor. It may consist of 6 isomers, but only two (2,4-DNT and 2,6-DNT) are of industrial importance. DNT can cause cancer. The aim of this study was to develop a method for determining mixture of DNT isomers in workplace air, which will allow to determine its concentration at the level of 0.033 mg/m³. The method is based on the collection of the mixture of dinitrotoluene isomers contained in the air on glass fiber and silica gel, extraction with methanol and chromatographic analysis of obtained solution. The tests were performed using a liquid chromatograph (HPLC) 1200 series from Agilent Technologies with a diode array detector (DAD). The method was validated in accordance with the requirements of Standard No. EN 482. The method allows to determine mixture of DNT isomers in the workplace air in the concentration range: 0.033–0.66 mg/m³. The described method makes it possible to determine mixture of DNT isomers in the workplace air in the presence of: toluene-2,4-diamine, toluene-2,6-diamine, toluene-2,4-diyl diisocyanate, toluene-2,6-diyl diisocyanate and toluene. The method for determining dinitrotoluene has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: dinitrotoluene, carcinogens, determination method, workplace air, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

Dinitrotoluen (DNT) może tworzyć sześć izomerów (2,4-DNT, 2,6-DNT, 3,4-DNT, 2,3-DNT, 2,5-DNT i 3,5-DNT), przy czym około 96% w mieszaninie stanowią dwa izomery: 2,4-DNT i 2,6-DNT. Dinitrotoluen nie występuje naturalnie w środowisku, lecz otrzymuje się go w wyniku nitrowania toluenu mieszaniną stężonych kwasów – azotowego(V) i siarkowego(VI). Związek jest stosowany do produkcji: barwników, tworzyw sztucznych, wyrobów gumowych, wojskowych materiałów wybuchowych i innych substancji chemicznych. Największe znaczenie przemysłowe ma mieszanina izomerów DNT zawierająca około 80% 2,4-DNT i 20% 2,6-DNT, którą wykorzystuje się do produkcji tolueno-2,4-diaminy i tolueno-2,6-diaminy oraz diizocyanianu tolueno-2,4-diylu i diizocyanianu tolueno-2,6-diylu, substancji stosowanych do wytwarzania pianek poliuretanowych (ATSDR 2016; Haz-Map 2020).

W Unii Europejskiej mieszaninę izomerów DNT i 2,4-DNT sklasyfikowano jako substancję: rakotwórczą kategorii zagrożenia 1B (mutagenna kat. 2), toksyczną (kat. 3), działającą toksycznie na narządy docelowe przy powtarzanym narażeniu (kat. 2) i stwarzającą zagrożenie dla środowiska wodnego (kat. 1). Substancji tej przypisano następujące zwroty określające rodzaj zagrożenia (Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/669):

- H350: może powodować raka,
- H341: podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne,
- H361f: podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność,
- H331: działa toksycznie w następstwie wdychania,
- H311: działa toksycznie w kontakcie ze skórą,
- H301: działa toksycznie po połknięciu,
- H373: może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie,
- H411: działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Obowiązująca w Polsce wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla mieszaniny izomerów DNT w powietrzu na stanowiskach pracy – wynosi 0,33 mg/m³. Dinitrotoluen dodatkowo ma oznakowanie notacją „skóra” informujące, że wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową (Rozporządzenie... 2018, ze zm.). W Polsce na dinitrotoluen może być narażonych kilkaset osób (Sapota, Skrzypińska-Gawrysiak 2009).

W dostępnym piśmiennictwie metody oznaczania stężeń dinitrotoluenu w powietrzu na stanowiskach pracy dotyczą głównie oznaczania izomeru 2,4-dinitrotoluenu i nie umożliwiają oznaczania DNT w zakresie stężeń $0,033 \div 0,66 \text{ mg/m}^3$, tj. w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS (Hendricks 1983; Hunt i in. 1980; PN-Z-04128-4:1996; Taylor 1978). Z tego powodu opracowano metodę oznaczania mieszaniny izomerów DNT w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwia oznaczenie dinitrotoluenu w takim zakresie stężeń

(zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482).

Metoda oznaczania mieszaniny izomerów DNT w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do wykonania oznaczeń stosowano chromatograf cieczowy (firmy Agilent Technologies, Niemcy) serii 1200 z detektorem diodowym (DAD) oraz kolumną chromatograficzną Ultra PFP ($200 \times 4,6 \text{ mm}$; $5 \mu\text{m}$), (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza stosowano aspiratory typu Gilian LFS (Sensidyne, USA) i rurki szklane wypełnione żelazem krzemionkowym (100/50 mg), (Zakład Usługowo Produkcyjny „Analityk”, Polska).

W badaniach stosowano następujące odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: 2,4-dinitrotoluen, 2,6-dinitrotoluen, 2,3-dinitrotoluen, 3,4-dinitrotoluen (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Niemcy), 2,5-dinitrotoluen, 3,5-dinitrotoluen (Instytut Przemysłu Organicznego, Polska), metanol, acetonitryl (Merck, Niemcy), kwas fosforowy(V), toluen (POCh, Polska), tolueno-2,4-diaminę, tolueno-2,6-diaminę, diizocyjanian tolueno-2,4-diyłu, diizocyjanian tolueno-2,6-diyłu (Sigma-Aldrich, USA).

W wyniku badań wstępnych ustalono warunki oznaczania chromatograficznego (patrz załącznik, punkt 8.). W przedstawionych warunkach mieszanina izomerów DNT może być oznaczana w obecności: tolueno-2,4-diaminy, tolueno-2,6-diaminy, diizocyjanianu tolueno-2,4-diyłu, diizocyjanianu tolueno-2,6-diyłu i toluenu – substancji, które mogą współwystępować w środowisku pracy.

Do pobierania próbek powietrza zawierającego dinitrotoluen zastosowano rurki szklane wypełnione żelazem krzemionkowym 100/50 mg, a do desorpcji dinitrotoluenu z żelu – metanol i acetonitryl. Średni współczynnik desorpcji przy zastosowaniu metanolu jako rozpuszczalnika do desorpcji wynosi 1,01, a przy zastosowaniu ace-

tonitrylu – 0,94. Badania wykazały, że metanol jest lepszym niż acetonitryl rozpuszczalnikiem do desorpcji dinitrotoluenu z żelu krzemionkowego.

W celu sprawdzenia możliwości pobierania próbek powietrza metodą dozymetrii indywidualnej przeprowadzono badania adsorpcji mieszaniny izomerów DNT (o stężeniu odpowiadającym około 5 i 10 NDS) na żelu krzemionkowym. Przez rurki przepuszczano 60 l powietrza ze stałym strumieniem objętości: 60; 30 i 10 l/h. Wyniki uzyskane po desorpcji metanolem z włókna szklanego znajdującego się przed dłuższą warstwą żelu oraz z dłuższej i krótszej warstwy żelu krzemionkowego, a następnie analizie chromatograficznej wskazują, że mieszanina izomerów DNT zatrzymuje się całkowicie na włóknie szklanym i dłuższej warstwie żelu krzemionkowego.

W celu walidacji metody (zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482) wykonano oznaczenie kalibracyjne, stosując roztwory wzorcowe mieszaniny izomerów DNT w metanolu w zakresie stężeń $1,98 \div 39,6 \mu\text{g/ml}$. Uzyskano liniową krzywą kalibracji o równaniu $y = 38,41x - 6,53$ i współczynnik korelacji $r = 0,9999$.

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych przeprowadzono dla trzech serii po osiem roztworów roboczych mieszaniny izomerów DNT w metanolu o stężeniach: 1,98; 19,8 i 39,6 $\mu\text{g/ml}$. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w ustalonych wcześniej warunkach i obliczono współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężeń, które wyniosły odpowiednio: 0,88; 0,96 i 1,13%.

Badanie stopnia desorpcji mieszaniny DNT przeprowadzono na trzech poziomach stężeń (1/10, 1 i 2 NDS), przepuszczając 60 l powietrza ze strumieniem objętości 10 l/h. Dla każdego poziomu stężeń przebadano sześć rurek pochłaniających. Następnie przeprowadzono desorpcję mieszaniny izomerów DNT metanolem (1 ml) z dłuższej (100 mg) warstwy żelu oraz włókna szklanego i osobno z krótszej (50 mg) warstwy żelu. Wykonano także oznaczanie mieszaniny izomerów DNT w roztworach porównawczych sporządzonych w identyczny sposób, ale bez żelu. Krótsze zabezpieczające warstwy żelu nie zawierały badanej substancji. Obliczony średni współczynnik desorpcji dla trzech poziomów stężeń wynosił 0,97.

Granice wykrywalności i granicę oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analiz trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób (dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni

pików o czasach retencji mieszaniny izomerów DNT dla każdej ze ślepych prób).

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 1,98 ÷ 39,6 µg/ml
(0,033 ÷ 0,66 mg/m³
dla próbki
powietrza 60 l)
- granica wykrywalności 0,64 ng/ml
- granica oznaczalności 1,93 ng/ml
- całkowita precyzja badania 5,1%
- względna niepewność całkowita 11%
- niepewność rozszerzona 22%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań opracowano metodę oznaczania dinitrotoluenu (mieszaniny izomerów zawierającej 80% 2,4-dinitrotoluenu i 20% 2,6-dinitrotoluenu) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym. Metoda polega na: zatrzymaniu obecnego w powietrzu dinitrotoluenu na włóknie szklanym i żelu krzemionkowym, desorpcji metanolem i chromatograficznym oznaczaniu tak uzyskanego roztworu. Dobrano warunki oznaczania chromatograficznego umożliwiające oznaczanie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w obecności: tolueno-2,4-diaminy, tolueno-2,6-diaminy, diizocyjanianu tolueno-2,4-

-diylu, diizocyjanianu tolueno-2,6-diylu i toluenu – substancji, które mogą współwystępować w środowisku pracy.

Metoda umożliwia oznaczanie dinitrotoluenu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 0,033 ÷ 0,66 mg/m³, tj. od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). W tym zakresie stężeń metoda została poddana walidacji zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie. Wyznaczono takie parametry walidacyjne, jak: granica wykrywalności, granica oznaczalności, całkowita precyzja badania, względna niepewność całkowita i niepewność rozszerzona.

PIŚMIENNICTWO

ATSDR (2016). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Dinitrotoluenes [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp109.pdf, data dostępu: 23.04.2020].

Haz-Map (2020). Information on Hazardous Chemicals and Occupational Diseases. Dinitrotoluene, all isomers [https://haz-map.com/, data dostępu: 23.04.2020].

Hendricks W. (1983). 2,4-Dinitrotoluene (DNT)/2,4,6-Trinitrotoluene (TNT). OSHA Method No 44. Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, UT 84165-0200 [https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org044/org044.html, data dostępu: 23.04.2020].

Hunt R.J., Neubauer N.R., Picone R.F. (1980). An improved procedure for sampling and analysis of dinitrotoluene vapor

concentrations in workplace air. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 41(8), 592–594.

PN-EN 482+A1:2016 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych [Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents].

PN-Z-04128-4:1996 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości nitrotoluenów – Oznaczenie 2,4-dwunitrotoluenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej [Polish standard].

Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. Dz. Urz. UE z dnia 4.05.2018 r. (L 115/1) [Commission Regulation (EU) 2018/669 of 16 April 2018 amending, for the purposes of its adaptation to technical and scientific progress, Regulation (EC)

No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures].

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz.U. 2018 poz. 1286, ze zm. [Polish legal act].

Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M. (2009). Dinitrotoluen – mieszanina izomerów. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [Dinitrotoluene – mixture of isomers. Documentation of proposed values of occupational exposure limits (OELs)]. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 1(59), 1–34.

Taylor D.G. (1978). Dinitrotoluene. NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd Ed., Vol 4 (DHEW (NIOSH) Publ. No. 78-175), Washington DC, United States Government Printing Office, Method S215.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA MIESZANINY IZOMERÓW DINITROTOLUENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania mieszaniny izomerów dinitrotoluenu zawierającą 80% 2,4-dinitrotoluenu (numer CAS: 121-14-2) i 20% 2,6-dinitrotoluenu (numer CAS: 606-20-2) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w procedurze, wynosi 0,033 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 60 l).

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: zatrzymaniu obecnej w badanym powietrzu mieszaniny izomerów dinitrotoluenu na włóknie szklanym i żelu krzemionkowym, ekstrakcji metanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryj-

nym. Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

O ile nie zaznaczono inaczej, do analizy należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

- 5.1. 2,4-Dinitrotoluen
- 5.2. 2,6-Dinitrotoluen
- 5.3. Acetonitryl, o czystości do HPLC
- 5.4. Kwas fosforowy(V), roztwór w wodzie o ułamku objętościowym 0,5%
- 5.5. Metanol, o czystości do HPLC
- 5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy mieszaniny izomerów dinitrotoluenu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć 79,2 mg 2,4-dinitrotoluenu wg punktu 5.1. i 19,8 mg 2,6-dinitrotoluenu wg punktu 5.2., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.5. i dokładnie wymieszać. Stężenie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w tak przygotowanym roztworze wynosi 9,9 mg/ml.

- 5.7. Roztwór wzorcowy pośredni mieszaniny izomerów dinitrotoluenu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.5. i dokładnie wymieszać. Stężenie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,99 mg/ml.

- 5.8. Roztwory wzorcowe robocze mieszaniny izomerów dinitrotoluenu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 10; 20; 40; 50; 100 i 200 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.5. i wymieszać. Stężenie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 1,98; 3,96; 7,92; 9,9; 19,8 i 39,6 µg/ml.

5.9. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do kolby pomiarowej o pojemności 2 ml odmierzyć 800 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.5. i dokładnie wymieszać. Stężenie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w tak przygotowanym roztworze wynosi 3,96 mg/ml.

Roztwory wg punktów 5.6. ÷ 5.9. należy przygotowywać bezpośrednio przed analizą.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem diodowym umożliwiającym wykonanie analizy przy długości fali 240 nm.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdzielanie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna wypełniona żelazem krzemionkowym modyfikowanym grupą fluorofenylopropylową o uziarnieniu 5 µm, o długości 200 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm.

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Naczynka do desorpcji

Naczynka szklane o pojemności około 3 ml, z nakrętkami, wyposażone w zawory i uszczelki silikonowe umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Rurki pochłaniające

Dostępne w handlu rurki szklane zawierające dwie warstwy żelu krzemionkowego (100 mg i 50 mg).

6.6. Strzykawkę

Strzykawkę do cieczy o pojemności od 5 µl do 1 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg zasad podanych w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.5. przepuścić do 60 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 60 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w temperaturze pokojowej zachowują trwałość przez co najmniej siedem dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielanie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2. przykładowe warunki oznaczania są następujące:

- faza ruchoma:
kwas fosforowy(V)
wg punktu 5.4.: metanol
wg punktu 5.5.: acetonitryl
wg punktu 5.3. 80: 13: 7
- temperatura kolumny 23 °C
- natężenie przepływu
strumienia fazy
ruchomej 1 ml/min
- długość fali analitycznej
detektora diodowego 240 nm
- dozowanie próbki 10 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 10 µl roztworów wzorcowych roboczych mieszaniny izomerów dinitrotoluenu wg punktu 5.8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora 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 odczytanych zawartość mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w 1 ml roztworu, w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać z rurki pochłaniającej wg punktu 6.5. do naczynek do desorpcji wg punktu 6.4. dłuższą (100 mg) warstwę żelu razem z włóknem szklanym znajdującym się przed tą warstwą i oddzielnie krótszą (50 mg) warstwę żelu krzemionkowego. Następnie dodać po 1 ml metanolu wg punktu 5.5., naczynka szczel-

nie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, intensywnie wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 10 µl roztworu z nad sorbentów i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików mieszaniny izomerów dinitrotoluenu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w badanych roztworach.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w roztworze z nad krótszej warstwy żelu krzemionkowego. Zawartość mieszaniny izomerów dinitrotoluenu oznaczona w krótszej warstwie żelu krzemionkowego nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie żelu krzemionkowego i włóknie szklanym. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek do desorpcji wg punktu 6.4. przenieść z rurki pochłaniającej wg punktu 6.5. włókno szklane i dłuższą (100 mg) warstwę żelu krzemionkowego. Następnie dodać po 5 µl roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji wg punktu 5.9. W szóstym naczynku przygotować tylko włókno szklane i żel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać po 1 ml metanolu wg punktu 5.5. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, intensywnie wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.9. 1 ml metanolu wg punktu 5.4. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8.

Współczynnik desorpcji dla mieszaniny izomerów dinitrotoluenu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików mieszaniny izomerów dinitrotoluenu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików mieszaniny izomerów dinitrotoluenu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików mieszaniny izomerów dinitrotoluenu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji mieszaniny izomerów dinitrotoluenu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających wg punktu 6.5.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie mieszaniny izomerów dinitrotoluenu (X) w badanym powietrzu obliczyć w mikrogramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

m_1 – zawartość mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w roztworze z nad włókna szklanego i pierwszej warstwy żelu, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – zawartość mieszaniny izomerów dinitrotoluenu w roztworze z nad drugiej warstwy żelu, odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana zgodnie z punktem 11.

Adres do korespondencji/Contact details:

dr inż. ANNA JEŻEWSKA

e-mail: anjez@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16

POLAND