

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

Benzotiazol – metoda oznaczania

C_7H_5SH

Numer CAS: 95-16-9

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

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

Metodę stosuje się do oznaczania benzotiazolu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji par benzotiazolu na ORBO-43, desorpcji chloroformem i analizie chromatograficznej z detekcją płomieniowo-fotometryczną otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 2,5 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Benzotiazol jest przejrzystą żółtą cieczą o nieprzyjemnym, podobnym do chinoliny zapachu. Syntetyzowany jest z *N,N*-dimetyloaniliny i siarki lub w wyniku utleniania 2-merkaptobenzotiazolu, ogrzewania formanilidu lub dimetyloaniliny oraz w procesie destylacji mieszaniny *o*-aminofenylosiarczku cynku i kwasu mrówkowego. Rozpuszcza się w chloroformie, etanolu, eterze dietylowym, acetonie, benzenie i disiarczku węgla.

Benzotiazol jest wykorzystywany jako związek pośredni w syntezie organicznej (w syntezie barwników cyjanowych) i jako przyspieszacz w procesie wulkanizacji gumy i utwardzania kauczuku. Stosowany jest również jako środek poprawiający smak w produktach żywnościowych i środek przeciwgrzybiczny przy impregnacji skóry, obuwia i wkładek do butów.

Benzotiazol nie jest umieszczony w wykazie substancji niebezpiecznych. Związek może działać drażniąco na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych oraz skórę. Po-

populacja ludzka jest narażona na benzotiazol głównie na drodze pokarmowej, na związek występujący w wodach gruntowych i w żywności oraz inhalacyjnie na związek występujący w dymie tytoniowym i spalinach. Narażenie zawodowe na benzotiazol dotyczy głównie osób zatrudnionych przy jego produkcji oraz w przemyśle gumowym (proces wulkanizacji, utwardzanie kauczuku, produkcja opon samochodowych), a także zatrudnionych w przedsiębiorstwach drogowych (przy wylewaniu mas bitumicznych – asfaltów).

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń benzotiazolu nie zostały w Polsce dotychczas ustalone. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował dla benzotiazolu wartość NDS wynoszącą 20 mg/m^3 . Nie ustalono wartości NDSCh benzotiazolu.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości benzotiazolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-fotometryczną.

Najmniejsze stężenie benzotiazolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $2,5 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par benzotiazolu na ORBO-43, desorpcji chloroformem 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 $0,0002 \text{ g}$.

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 następnie przekazywać je do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Benzotiazol

5.2. Chloroform

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

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

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml należy odmierzyć około 60 µl (około 40 mg) benzotiazolu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski chloroformem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie benzotiazolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 4 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 i 3 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski chloroformem wg punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość benzotiazolu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

5.6. Roztwór do desorpcji

Do kolby pomiarowej o pojemności 5 ml odważyć około 0,6 ml (około 400 mg) wg punktu 5.1., kolbę zważyć, następnie uzupełnić do kreski chloroformem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie benzotiazolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 80 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktu 5.4., 5.5. i 5.6. szczelnie zamknięte i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez trzy dni.

6. Aparatura i przyrządy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-fotometrycznym i filtrem siarkowym, elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową umożliwiającą dzielenie próbek.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział benzotiazolu od innych substancji zawierających siarkę i występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną o długości 25 m i średnicy wewnętrznej 0,22 mm z usieciowanym 5% (fenylo-metylo)polisiloksanem o grubości filmu 1 µm.

6.3. Mikrostrzykawki

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

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości 60 l/h.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować handlowe rurki pochłaniające ORBO-43.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.6., należy przepuścić 20 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 60 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe pięć dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział benzotiazolu od substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 100 °C/5 min
 - przyrost temperatury 30 °C/ min
 - temperatura końcowa 290 °C/1 min
- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura detektora 300 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 0,8 ml/min
- strumień objętości wodoru 75 ml/min
- strumień objętości powietrza 90 ml/min
- dzielnik próbki 200 : 1.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. 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 $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych logarytmy naturalne zawartości benzotiazolu w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im logarytmy naturalne średnich powierzchni pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę ORBO-43 z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml chloroformu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać po 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy ORBO-43 i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg rozdziału 8. Z każdego roztworu należy wykonać trzykrotny pomiar.

Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików benzotiazolu według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Zlogarytmowaną zawartość benzotiazolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej i wyliczyć przez odlogarytmowanie. W taki sam sposób wykonać oznaczanie benzotiazolu w roztworze znad krótszej warstwy ORBO-43.

Ilość substancji oznaczonej 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 wg punktu 6.4. przesypać dłuższe warstwy (100 mg) ORBO-43 z rurek pochłaniających wg punktu 6.6. Następnie dodać po 5 µl roztworu wzorcowego do desorpcji

wg punktu 5.6. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko ORBO-43. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml chloroformu wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, które przygotowuje się przez dodanie do 1 ml chloroformu wg punktu 5.2. po 5 µl roztworu wzorcowego do desorpcji wg punktu 5.6. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg rozdziału 10.

Współczynnik desorpcji dla benzotiazolu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików benzotiazolu na chromatogramach roztworów po desorpcji

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji benzotiazolu na chromatogramach roztworu kontrolnego

P_p – średnia powierzchnia pików benzotiazolu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla benzotiazolu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii sorbentów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia benzotiazolu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000,$$

w którym:

m_1 – masa benzotiazolu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu wyznaczona po przekształceniu logarytmu naturalnego tej wartości, odczytanego z krzywej wzorcowej, w miligramach

m_2 – masa benzotiazolu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu wyznaczona po przekształceniu logarytmu naturalnego tej wartości, odczytanego z krzywej wzorcowej, w miligramach

V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg rozdziału 11.

ZAŁĄCZNIK INFORMACYJNY

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Perkin-Elmer AutoSystem XL z systemem Turbochrom Workstation 6.2.0., detektorem płomieniowo-fotometrycznym FPD z filtrem siarkowym ($\lambda = 394$ nm) oraz kolumną kapilarną HT-5 o długości 25 m i średnicy wewnętrznej 0,22 mm z usieciowanym 5% (fenylometrylo)polisiloksanem o grubości filmu 1 µm.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane waldacyjne:

- granica wykrywalności: $x_{gw} = 0,120 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $x_{ozn} = 0,401 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji: $R = 0,9917$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,9\%$
- niepewność całkowita metody: 22,5%.

EWA KOZIEŁ

Benzothiazol – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of benzothiazol vapours on ORBO-43, desorption with chloroform and a gas chromatographic (GC-FPD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 2.5 mg/m^3 .