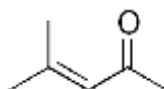


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

4-Metylopent-3-en-2-on

– metoda oznaczania

Numer CAS: 141-79-7



Słowa kluczowe: 4-metylopent-3-en-2-on, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

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

Metoda polega na adsorpcji par 4-metylopent-3-en-2-onu na ORBO-33, desorpcji roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 2 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

4-Metylopent-3-en-2-on jest bezbarwną oleistą cieczą o przyjemnym zapachu podobnym do zapachu miodu. 4-Metylopent-3-en-2-on jest stosowany jako rozpuszczalnik farb i lakierów oraz jako środek odstraszający owady.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 201, poz. 1674 wraz z załącznikiem wydanym dnia 14 października 2005 r.) 4-metylopent-3-en-2-on jest sklasyfikowany jako substancja łatwo palna (R10), szkodliwa (Xn), która działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń 4-metylopent-3-en-2-onu podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 30 sierpnia 2007 r. (DzU nr 161, poz. 1142) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833) wynoszą: NDS 20 mg/m³, NDSCh 40 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 4-metylopent-3-en-2-onu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie 4-metylopent-3-en-2-onu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 2 mg/m^3 .

2. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 4-metylopent-3-en-2-onu na ORBO-33, desorpcji roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

3. Wytyczne ogólne

3.1. Czystość odczynników

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

3.2. Dokładność ważenia

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

3.3. 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.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

4.1. 4-Metylopent-3-en-2-on

Stosować 4-metylopent-3-en-2-onu wg punktu 3.1.

4.2. Mieszanina disiarczku węgla i propan-2-olu w stosunku objętościowym 98 + 2

Stosować mieszaninę disiarczku węgla i propan-2-olu wg punktu 3.1.

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 4-metylopent-3-en-2-onu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml dodać 24 mg 4-metylopent-3-en-2-onu wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 4-metylopent-3-en-2-onu w tak przygotowanym roztworze wynosi $2,4 \text{ mg/ml}$.

4.4. Roztwory wzorcowe robocze 4-metylopent-3-en-2-onu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,125; 0,25; 0,5; 1,25 i 1,5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość 4-metylopent-3-en-2-onu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi w miligramach odpowiednio: 0,024; 0,06; 0,12; 0,24; 0,6 i 0,72.

4.5. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 5 ml dodać 240 mg 4-metylopent-3-en-2-onu wg punktu 4.1., następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 48 mg/ml.

Roztwory przygotowane wg punktów: 4.3., 4.4. i 4.5. przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 5 dni.

4.6. Gazy sprężone do chromatografu

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

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

5.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 4-metylopent-3-en-2-onu od disiarczku węgla, propan-2-olu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylenowego, o długości 50 m, o średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,5 μm .

5.3. Mikrostrzykawki do cieczy

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

5.4. Naczynka do desorpcji

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

5.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

5.6. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane wypełnione dwiema warstwami ORBO-33 (100 i 50 mg; rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym). Każdą używaną partię rurek zawierających ORBO-33 należy zbadać zgodnie z punktem 10., ustalając współczynnik desorpcji dla 4-metylopent-3-en-2-onu.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość, przez co najmniej sześć dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 4-metylopent-3-en-2-onu od disiarczku węgla, propan-2-olu oraz innych substancji występujących w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 5.2. optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 115 °C przez 6 min
 - przyrost temperatury 10 °C/min
 - temperatura końcowa 200 °C
- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura detektora 280 °C
- strumień objętości helu przez kolumnę 1,3 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 20 : 1.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 5.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 4.4. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia mikrostrzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem.

Wykonać dwukrotnie 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 4-metylopent-3-en-2-onu w 1 ml roztworów wzorcowych w miligramach, 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 przesypać oddzielnie każdą warstwę ORBO-33 z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 µl roztworu z nadłuższej warstwy ORBO-33 i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać pomiar dwukrotnie. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 4-metylopent-3-en-2-onu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 4-metylopent-3-en-2-onu w roztworze z nadkrótszej warstwy ORBO-33. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie ORBO-33 nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W pięciu naczynkach wg punktu 5.4. umieścić ORBO-33 wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. po 100 mg. Następnie dodać po 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 4.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko ORBO-33. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia.

Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Jednocześnie wykonać oznaczenie badanej substancji w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. po 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 4.5. Oznaczenie badanej substancji wykonać według punktu 9.

Współczynnik desorpcji dla 4-metylopent-3-en-2-onu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 4-metylopent-3-en-2-onu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 4-metylopent-3-en-2-onu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików 4-metylopent-3-en-2-onu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 4-metylopent-3-en-2-onu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii ORBO-33.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 4-metylopent-3-en-2-onu (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 4-metylopent-3-en-2-onu w roztworze znad dłuższej warstwy ORBO-33 odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa 4-metylopent-3-en-2-onu w roztworze znad krótszej warstwy ORBO-33 odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego zgodnie z punktem 10.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett-Packard i programem ChemiStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną HP-FFAP o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylenowego, o grubości filmu 0,5 µm.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań, uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: $0,024 \div 0,72$ mg/ml ($2 \div 60$ mg/m³ dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności, x_{gw} : 2 ng/ml
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 6,7 ng/ml
- współczynnik korelacji, R : 1
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,21%
- niepewność całkowita metody: 12,47%.

ANNA JEŻEWSKA

4-Methyl-3-penten-2-one – determination method

A b s t r a c t

Determination of a worker's exposure to airborne 4-methyl-3-penten-2-one is made using ORBO-33 tube (100/50 mg sections). Samples are collected at a maximum flow rate of 12 litres/hour until a maximum collection volume of 12 litres is reached. After sampling the ORBO-33 tube is desorbed in carbon disulfide/propan-2-ol (98:2). Analysis is conducted by gas chromatography using a flame ionisation detector (GC-FID).

The determination limit of the method is 2 mg/m³.