

Triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu

Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów w analizie próbek powietrza¹

Glycerol trinitrate.

Application of gas chromatography with electron capture detection in analysing in air samples

mgr JOANNA KOWALSKA
e-mail: jokow@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 55-63-0

Słowa kluczowe: triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu, triazotan(V) glicerolu, nitrogliceryna, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: glycerol trinitrate, nitroglycerin, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

Streszczenie

W artykule przedstawiono zvalidowaną metodę oznaczania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu (triazotanu(V) glicerolu, TNG, nitrogliceryny) z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD). Najmniejsze stężenie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu, jakie można oznaczyć przy stosowaniu tej metody, wynosi 0,007 mg/m³. Zastosowanie w metodzie kolumny kapilarnej RTX-5MS pozwala

oznaczyć triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu w obecności diazotanu(V) glikolu etylenowego (nitroglikolu).

Metoda polega na pobraniu triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na rurki pochłaniające zawierające żel krzemionkowy.

Opracowaną metodę oznaczania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu zapisaną w postaci procedury analitycznej zamieszczono w Załączniku.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników badań wykonanych w ramach zadania nr 01.A.03 programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (II etap) dofinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Summary

This paper describes a fully validated method for analysing glyceryl trinitrate (nitroglycerin) with gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD). The lowest concentration of glyceryl trinitrate, which can be determined with this method is 0.007 mg/m³. The use of RTX-5MS capillary column makes it possible to

determine glyceryl trinitrate in the presence of ethylene glycol dinitrate. This method is based on collecting glyceryl trinitrate on a sorbent tube filled with silica gel.

The method of determining glyceryl trinitrate has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

WPROWADZENIE

Triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu (triazotan(V) glicerolu, TNG, nitrogliceryna jest bezbarwną (w postaci technicznej słomkowożółtą lub jasnobrązową), oleistą cieczą o słodkawym, piekącym smaku. Związek nie występuje naturalnie w środowisku, lecz jest wytwarzany na drodze syntezy chemicznej. Triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu jest materiałem wybuchowym, bardzo wrażliwym na uderzenia i inne bodźce. Jest on nietrwały chemicznie – ulega hydrolizie oraz rozkładowi termicznemu. Podczas przechowywania dochodzi do adsorpcji i absorpcji triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu do opakowań z tworzyw sztucznych (PCV, polistyren, polietylen) oraz gumy (*Driver* i in. 1993). Triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu używa się do produkcji dynamitu (w mieszaninie z ziemią okrzemkową) i prochów bezdymnych (w mieszaninie z nitrocelulozą), a także stosuje się go w leczeniu napadów bólu przy chorobie wieńcowej, gdyż powoduje rozszerzenie światła naczyń krwionośnych (GESTIS 2013; HSDB 2013). Największe narażenie na triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu może dotyczyć pracowników zatrudnionych przy produkcji materiałów wybuchowych. W warunkach przemysłowych (głównie przy produkcji dynamitu) z triazotanem(V) glicerolu jest stosowany zazwyczaj diazotan(V) glikolu etylenowego (nitroglikol) – związek o takim samym mechanizmie działania na organizm ludzki.

W Polsce wg danych Głównego Inspektora Sanitarnego osoby narażone na stanowiskach

pracy na działanie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu były zatrudnione przy produkcji chemikaliów i wyrobów chemicznych. Łączna liczba pracowników narażonych na triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu o stężeniach od 0,05 do 0,25 mg/m³ wynosiła 11 osób w 2010 r. oraz 52 osoby w 2011 r. W tych latach nie było pracowników narażonych na związek o stężeniach przekraczających 0,25 mg triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w 1 m³ powietrza (*Sapota* i in. 2013).

W dyrektywie WE 1272/2008 triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu sklasyfikowano jako substancję: wybuchową, bardzo toksyczną, działającą bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu (Dz. Urz. UE 2008, L353). Triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu może wchłaniać się do ustroju zarówno przez układ oddechowy (pary), jak i przez skórę.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w 2012 r. zaproponował zmniejszenie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu z 0,5 do 0,095 mg/m³, a najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) z 1,0 do 0,19 mg/m³. Nie znaleziono podstaw do ustalenia wartości dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu. Ustalono także, że w przypadku obecności w miejscu pracy, oprócz triazotanu(V)-

-propano-1,2,3-triylu, także diazotanu(V) glikolu etylenowego (nitroglikolu), konieczne jest oznaczenie stężenia tych związków i obliczenie sumy ilorazu średnich stężeń ważonych obu związków do ich wartości NDS (obliczenie narażenia łącznego), która wówczas nie może przekroczyć wartości równej 1 (Sapota i in. 2013). Wartość NDS na poziomie $0,095 \text{ mg/m}^3$ i wartość NDSCh na poziomie $0,19 \text{ mg/m}^3$ zostały przyjęte przez Międzyresortową Komisję i zgłoszone do ministra pracy i polityki społecznej, w celu ich zatwierdzenia jako wartości prawnie obowiązujących.

Dotychczas zalecana do oceny narażenia zawodowego pracowników na triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu norma PN-Z-04213-2:1989, ze względu na zmianę wartości normatywów higienicznych, nie spełnia wymagań zawartych w normie PN-EN 482:2012P dotyczącej charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

W piśmiennictwie są opisane różne metody analityczne oznaczania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu i innych wybuchowych nitrowych pochodnych związków aromatycznych oraz estrów i amin w: wodach powierzchniowych, gruntowych, ściekach, a także w glebie. W metodach Agencji Ochrony Środowiska (*Environmental Protection Agency*) w Stanach Zjednoczonych Ameryki (EPA Method 8332 1996; Method 8330B 2006) wykorzystuje się do analizy technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną.

W metodzie OSHA nr 43 do pobierania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu i diazotanu glikolu etylenowego z powietrza zaleca się stosowanie rurek pochłaniających wypełnio-

nych Tenaxem GC (100/50 mg). Po desorpcji metanolem, ekstrakt z nad sorbentu jest analizowany metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z chemiluminescencyjnym detektorem energii termicznej (TEA) lub detektorem spektrofotometrycznym (UV) (Hendrics 1983).

W metodzie NIOSH nr 2507 (Seymour 1994) próbki powietrza do oznaczania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na stanowiskach pracy pobierano na rurki pochłaniające tego samego typu. Analit z sorbentu desorbowano etanolem i tak uzyskany roztwór analizowano z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem wychwyty elektronów (GC-ECD). Do rozdzielania związków wykorzystywano szklaną kolumnę pakowaną o długości 1 m wypełnioną nośnikiem Gas Chrom Q (o uziarnieniu $0,250 \div 0,177 \text{ mm}$) z żywicą metylosioksanową (10% OV-17).

W artykule przedstawiono etapy opracowywania metody, która ma umożliwić laboratoriom środowiskowym w Polsce ocenę narażenia zawodowego na triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu. Korzystając z danych piśmiennictwa, przeprowadzono badania doświadczalne w celu dobrania warunków pobierania próbek powietrza i parametrów oznaczania chromatograficznego, które pozwolą na oznaczenie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na poziomie 1/10 zaproponowanej wartości NDS, tj. $0,0095 \text{ mg/m}^3$ w obecności substancji współwystępujących, a zwłaszcza diazotanu(V) glikolu etylenowego (nitroglikolu). W celu potwierdzenia przydatności metody do zamierzonego zastosowania przeprowadzono jej pełną wali-

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i materiały

W badaniach jako wzorzec wykorzystano roztwór triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w 3-procentowej mieszaninie metanolu w etanolu o stężeniu 1006 µg/ml (AccuStandard Inc., USA) oraz 1-procentowy (m/m) roztwór triazotanu(V) glicerolu w etanolu (EDQM, Francja) i metanol (Merck, Niemcy) jako rozpuszczalnik do desorpcji. Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto używano rurki pochłaniające z żelazem krzemionkowym (150 mg/75 mg), (SKC Inc., USA) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, strzykawki, naczynka do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania. Do badań wstępnych stosowano także szklane rurki z usypanymi warstwami sorbentów: Tenaxu TA (100 mg/50 mg), (Supelco, USA) i Florisilu (100 mg/50 mg) (SKC, USA).

W celu: optymalizacji sposobu pobierania, desorpcji próbek powietrza zawierających triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu oraz zwalidowania metody analitycznej przygotowano roztwory pomocnicze o stężeniach: 20 µg/ml oraz 0,4 i 1,98 mg/ml, przez rozcieńczenie odmierzonej objętości roztworów wzorcowych w metanolu. Roztwory używane do oznaczeń kalibracyjnych przygotowywano bezpośrednio w dniu przed analizą chromatograficzną.

Aparatura i wyposażenie pomocnicze

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy HP seria 6890 (Hewlett Packard, USA) z detektorem wychwytu elektronów (ECD) oraz automatycznym podajnikiem próbek

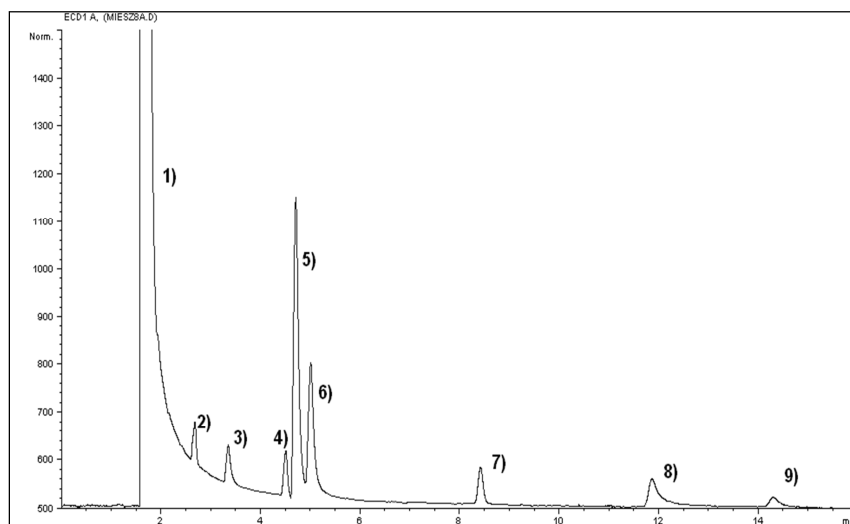
model HP 18596C (Hewlett Packard, USA). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation.

Rozdział chromatograficzny mieszanin substancji współwystępujących z triazotanem(V)-propano-1,2,3-triylu przeprowadzono na kolumnie kapilarnej RTX-5MS z usieciowanym poli(5% difenylo-95% dimetylosiloksanem) o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm (Restek, USA). Do pobierania próbek powietrza zawierających triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu wykorzystano aspiratory AirChek 2000 (SKC, USA) i Pocket Pump (SKC, USA).

Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie danych z piśmiennictwa ustalono, że próbki powietrza zawierające triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu będą pobierane na sorbent stały umieszczony w rurkach pochłaniających. Triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu w roztworach uzyskanych po desorpcji rozpuszczalnikiem (np. metanolem) będzie oznaczany z zastosowaniem chromatografu gazowego (GC) z detektorem wychwytu elektronów (ECD).

Badania prowadzono, wykorzystując kolumnę kapilarną RTX-5MS w stałej temperaturze 125 °C. Strumień objętości gazu nośnego – azotu, ustalono na 1,8 ml/min. Próbkę o objętości 2 µl wprowadzano do komory wstrzykowej aparatu o temperaturze 160 °C, z dzielnikiem próbki 10: 1. Temperatura detektora ECD wynosiła 280 °C. Takie warunki umożliwiły oznaczanie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w obecności substancji współwystępujących, m.in. diazotanu(V) glikolu etylenowego (nitroglikolu), (rys. 1.).



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu i substancji współwystępujących. Kolumna Rtx-5MS, temperatura kolumny 125 °C, detektor ECD: 1) metanol, 2) diazotan(V) glikolu etylenowego, 3) nitrobenzen, 4) 2,3-dimetylo-2,3-di-nitrobutan, 5) 3-nitrotoluen, 6) 4-nitrotoluen, 7) triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu, 8) 1,4-dinitrobenzen, 9) 1,2-dinitrobenzen

Desorpcja triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu z sorbentów

Triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu może występować w postaci par w atmosferze środowiska pracy. Przeprowadzono badania dotyczące ustalenia warunków pobierania próbek powietrza, w celu zapewnienia ilościowego wyodrębnienia tego związku z powietrza. Do badań wstępnych zastosowano rurki pochłaniające zawierające sorbenty: żel krzemionkowy, Tenax TA i Florisil.

Przebadano możliwość pochłaniania par triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na rurki szklane zawierające dwie warstwy każdego z sorbentów. W tym celu do rurki (na włókno szklane poprzedzające pierwszą warstwę) wprowadzono za pomocą strzykawki po 7 μ l roztworu triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w metanolu o stężeniu 1,98 mg/ml. Strumień objętości powietrza przepuszczanego przez rurki pochłaniające wynosił 1000 ml/min. Po pobraniu próbki powietrza (30 l), z każdej rurki pochłaniającej przesypano do naczynek do desorpcji dłuższą warstwę sorbentu i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną wraz z przegródką. Dodano 1 ml metanolu i naczynka szczelnie zamknięto.

Tak przygotowane próbki odstawiono w temperaturze otoczenia. Po 30 min wstrząsnięto energicznie naczynkami. Ekstrakty z nad sorbentów poddano analizie chromatograficznej.

Wstępne wyniki wykazały przydatność żelu krzemionkowego i żywicy Tenax TA jako sorbentów najlepiej pochłaniających triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu, gdyż zawartość triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w drugiej warstwie rurek pochłaniających nie przekraczała 0,5% dla stężenia 13,86 μ g/ml. Do pobierania par triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu wybrano żel krzemionkowy, kierując się względami ekonomicznymi i praktycznymi (Tenax jest sorbentem droższym i trudniejszym do wysypania z rurek pochłaniających, gdyż bardzo łatwo się elektryzuje) oraz tym, że jest to sorbent zalecany do oznaczania diazotanu(V) glikolu etylenowego (nitroglikolu) w powietrzu na stanowiskach pracy zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie PN-Z-04212-02:1989P.

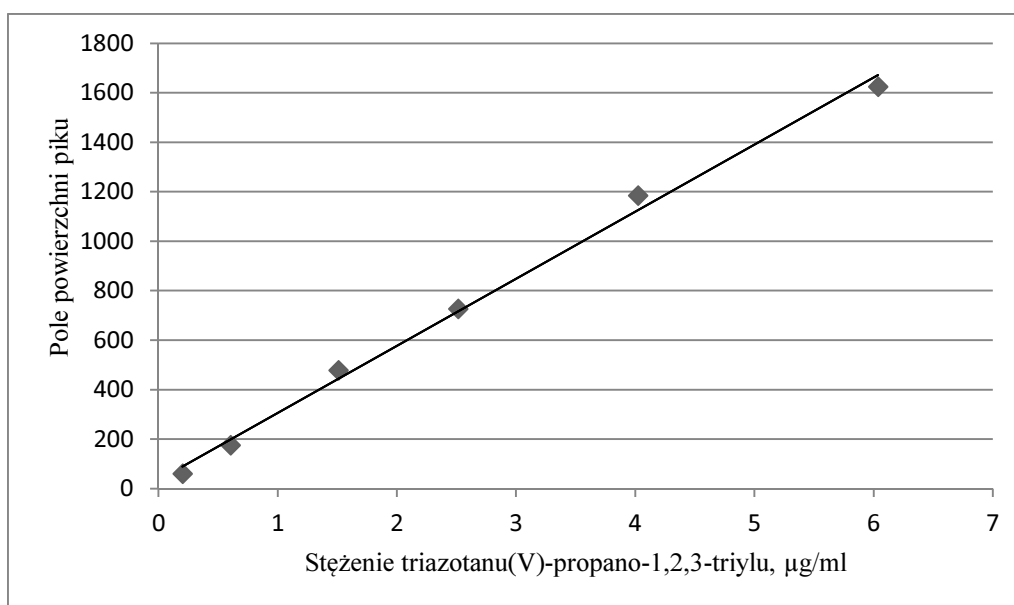
Wyznaczenie parametrów kalibracyjnych metody

W celu wyznaczenia zakresu metody zbadano próbki o różnych znanych stężeniach triazota-

nu(V)-propano-1,2,3-triylu w roztworze i określono zakres stężeń, w którym odpowiedź detektora ECD jest liniowa. Podczas badań laboratoryjnych używano roztworów triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu przygotowanych w dniu przeprowadzania analiz.

Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych o wzrastających stężeniach od 0,2 do 20,0 μg w 1 ml metanolu, które poddano analizie chromatograficznej. Wstrzykiwano po 2 μl roztworów wzorcowych i wykonano po dwa oznaczenia każdego roztworu kalibracyjnego.

Następnie odczytano powierzchnie pików według wskazań integratora i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych. W przypadku stężeń większych niż 8,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ odpowiedź detektora ECD nie była liniowa. Uzyskane krzywe kalibracyjne były liniowe w zakresie stężeń 0,2 ÷ 6,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$, a współczynnik korelacji wyniósł 0,9986. Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji (rys. 2.) o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody wynosi 273,72.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w metanolu. Kolumna Rtx-5MS, temperatura kolumny 125 °C, detektor ECD

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano z roztworu o stężeniu 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w metanolu trzy serie po osiem roztworów o stężeniach: 0,6; 1,5 i 2,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach, jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Otrzymane współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu wyniosły odpowiednio: 2,02; 2,50

i 2,67%, co świadczy o bardzo dobrej precyzji oznaczeń kalibracyjnych.

Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W celu potwierdzenia poprawności ustalonych warunków pobierania próbek powietrza wykonano oznaczenie wydajności desorpcji triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu z żelu krzemionkowego dla trzech stężeń zakresu pomiarowego.

Do sześciu rurek pochłaniających nanieśiono, na włókno szklane znajdujące się przed 150 mg warstwą żelu krzemionkowego, po: 1; 4 i 8 μl roztworu triazotanu(V)-propano-1,2,3-

-triylu w metanolu o stężeniu 0,4 mg/ml. Przez rurki przepuszczano 30 l czystego powietrza ze strumieniem objętości 200 ml/min. Następnie przeprowadzono desorpcję triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w 1 ml metanolu z dłuższej warstwy żelu krzemionkowego i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Wykonano także chromatograficzne oznaczanie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w trzech roztworach porównawczych otrzymanych przez wprowadzenie: 1; 4 i 8 µl roztworu o

stężeniu 0,4 mg/ml analitu do 1 ml metanolu. Po odczytaniu powierzchni pików na chromatogramach badanych roztworów obliczono współczynniki desorpcji.

Na podstawie wyników badań wydajności desorpcji podanych w tabelicy 1. wykazano, że metanol jest dobrym rozpuszczalnikiem do desorpcji triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu z żelu krzemionkowego. Średni współczynnik desorpcji dla triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu wyniósł 0,96.

Tabela 1.

Wydajność desorpcji triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu (TNG) metanolem z żelu krzemionkowego. Kolumna Rtx-5MS, temperatura kolumny 125 °C, detektor ECD

0,4 µg - triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu					1,6 µg - triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu					3,2 µg - triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu									
Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z roztworów P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z roztworów P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	Średnia powierzchnia pików z roztworów P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów P_o	Współczynnik desorpcji d	Średni współczynnik desorpcji \bar{d}					
1	142,3 134,5	138,4	0,95	0,96	411,8 450,1	431,0	449,80	0,96	0,97	908,4 935,4	921,9	958,10	0,96	0,97					
3	140,7 135,5	138,1	0,95		429,5 442,9	436,2		0,97		946,3 903,5	924,9		0,97						
3	136,3 148,3	142,3	0,98		449,8 444,2	447,0		0,99		950,1 960,2	955,2		1,00						
4	149,1 137,4	143,3	0,99		445,6 426,9	436,3		0,97		895,2 934,1	914,7		0,95						
5	138,6 140,0	139,3	0,96		439,7 419,5	429,6		0,96		892,2 928,1	910,2		0,95						
6	140,0 140,0	140,0	0,96		436,3 457,4	446,9		0,99		921,9 940,6	931,3		0,97						
Średnia powierzchnia pików					140,2	Średnia powierzchnia pików				437,8	Średnia powierzchnia pików				926,3				
Odchylenie standardowe, S					4,6	Odchylenie standardowe, S				13,5	Odchylenie standardowe, S				22,3				
Współczynnik zmienności, n , %					3,26	Współczynnik zmienności, n , %				3,09	Współczynnik zmienności, n , %				2,40				

Sprawdzenie możliwości oznaczania diazotanu(V) glikolu etylenowego

Członkowie Zespołu Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN ustalili, że w przypadku obecności w miejscu pracy oprócz triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu także diazotanu(V) glikolu etylenowego (nitroglikolu, EGDN), związku o takim samym mechanizmie działania jak triazotan(V)-

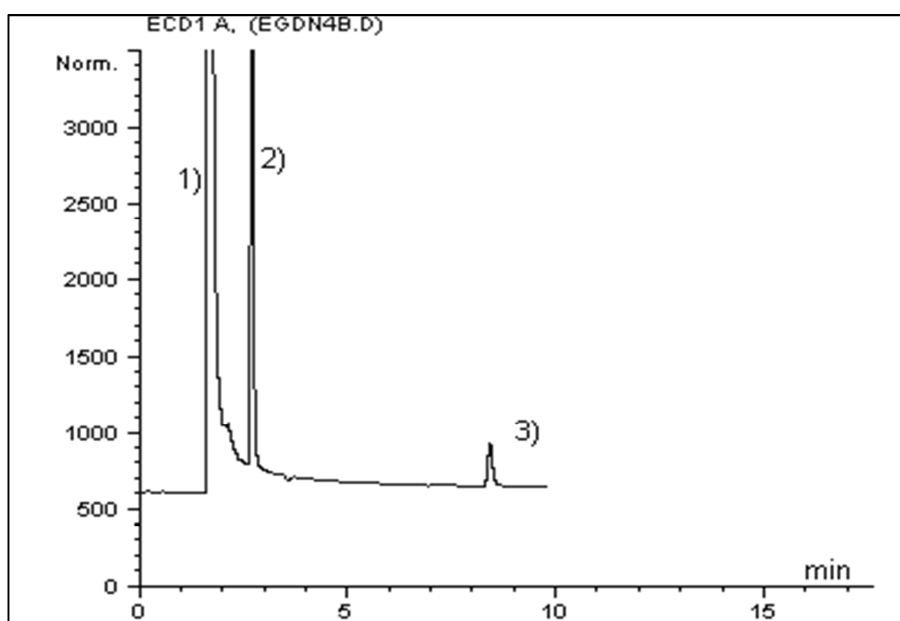
-propano-1,2,3-triylu, konieczne jest oznaczenie łącznego narażenia pracownika na oba te związki (Sapota i in. 2013).

Ustalając warunki oznaczania chromatograficznego triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu, sprawdzono liniowość krzywej kalibracyjnej diazotanu(V) glikolu etylenowego. Analizie chromatograficznej poddano roztwory tego związku w metanolu o wzrastającym stężeniu od 1 do 20 µg/ml (dla próbki powietrza równej

30 l odpowiadało to zakresowi od 0,03 do 0,67 mg/m³). Obowiązująca wartość NDS dla diazotanu(V) glikolu etylenowego wynosi 0,3 mg/m³, a wartość NDSch – 0,4 mg/m³ (DzU 2002, nr 217 poz. 1833). Wstrzykiwano po 2 µl roztworów wzorcowych. Dla każdego analizowanego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików według wskazań integratora i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roz-

tworach wzorcowych. Wyznaczona krzywa kalibracyjna dla roztworów diazotanu(V) glikolu etylenowego od 1 do 20 µg w 1 ml metanolu była liniowa – współczynnik korelacji wyniósł 0,9987.

Na rysunku 3. przedstawiono chromatogram uzyskany po analizie roztworu triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu (o stężeniu 3 µg/ml – około 1,05 wartości NDS) i diazotanu(V) glikolu etylenowego (10 µg/ml – około 1,1 wartości NDS) w metanolu.



Rys. 3. Chromatogram roztworu triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu (3) i diazotanu(V) glikolu etylenowego (2) w metanolu (1). Kolumna Rtx-5MS, temperatura kolumny 125 °C, detektor ECD

Dane walidacyjne metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012. Granicę wykrywalności (*LOD*) oraz granicę oznaczalności (*LOQ*) wyznaczono na podstawie wyników analizy ślepych próbek, które otrzymano przez ekstrakcję stosowanego do pobierania próbek żelu krzemionkowego (w ilości 150 mg) 1 ml

metanolu. Z próbkami tak postępowano, jak podczas wyznaczania współczynnika desorpcji. Do obliczenia granic *LOD* i *LOQ* wykorzystywano wyliczoną wartość standardowego odchylenia próbek oraz współczynnik nachylenia krzywej kalibracyjnej.

Dane walidacyjne metody oznaczania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu uzyskane na podstawie wyników przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Dane walidacyjne metody oznaczania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu (TNG)

Zakres pomiarowy (dla próbki powietrza 30 l)	0,2 ÷ 6,0 µg/ml (0,007 ÷ 0,2 mg/m ³)
Granica wykrywalności (LOD)	2,007 ng/ml (0,069 µg/m ³)
Granica oznaczalności (LOQ)	6,023 ng/ml (0,201 µg/m ³)
Współczynnik korelacji, R	0,9986
Całkowita precyzja badania, %	5,55%
Względna niepewność całkowita, %	12,07%
Niepewność rozszerzona metody, %	24,14%

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń od 0,007 do 0,2 mg/m³, metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwyty elektronów. Zastosowana kolumna kapilarna Rtx-5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,25 µm w temperaturze 125 °C umożliwiła selektywne oznaczanie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w obecności diazotanu(V) glikolu etylenowego (nitroglikolu).

Rurki pochłaniające zawierające 150 i 75 mg żelu krzemionkowego zapewniły ilościowe wyodrębnienie par triazotanu(V)-propano-1,2,3-

-triylu z badanego powietrza. Metanol był odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu z żelu krzemionkowego. Współczynnik desorpcji wyniósł 0,96.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego. Na podstawie uzyskanych wyników badań opracowano dokładną procedurę oznaczania triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w powietrzu stanowisk pracy, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Driver P.S., Jarvi E.J., Gratzner P.L. (1993) Stability of nitroglycerin as nitroglycerin concentrate for injection stored in plastic syringes. *Am. J. Health Syst. Pharm.* 50, 2561–2563.

EPA, Environmental Protection Agency (2006) Method 8330B. Nitroaromatics, nitramines, and nitrate esters by high performance liquid chromatography (HPLC). [W:] Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, office of solid waste and emergency response. SW-846. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency. [<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/8330b.pdf>].

EPA, Environmental Protection Agency (1996) Method 8332. Nitroglycerine by high performance liquid chromatography. [W:] Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, office of solid waste

and emergency response. SW-846. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency. [<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8332.pdf>].

GESTIS Substance Database. [http://gestisen.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en%2F041320.xml?f=templates&fn=print.htm&GLOBAL=G_&G_DIEXSL=GESTIS-PRINT.XSL] (dostęp 04.01.2013).

Hazardous Substances Data Bank, HSDB. Nitroglycerin [<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~1GB7AS:1>] (dostęp 30.04.2013).

Hendricks W. (1983) Ethylene glycol dinitrate (EGDN)/nitroglycerin (NG). OSHA 43 Organic methods evaluation branch. OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, UT 84165-0200; [<http://www.osha.gov/dts/stc/methods/organic/org043/org043.htm>] (dostęp 04.01.2013).

- PN-EN 482:2012E. Powietrze na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04212-02:1989P Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości nitroglikolu – Oznaczanie nitroglikolu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
- PN-Z-04213-02:1989P Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości nitrogliceryny – Oznaczanie nitrogliceryny na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29.11.2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (ze zm.). DzU. 2002 nr 217 poz. 1833.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12. 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 (ze zm.). Dz. Urz. UE 2008 L 353
- Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M.* (2013) Triazotan(V)-propano-1,2,3-triylu. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. PiMOŚP 77(3), 83–109.
- SCOEL (2011) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for glyceryl trinitrate. SCOEL/SUM/147 [<http://ec.europa.eu> dokument: SUM 147 new template WEB ready.pdf].
- Seymour M.J.* (1994) Nitroglycerin and ethylene glycol dinitrate. NIOSH Manual of Analytical Methods. Method nr 2507, 4th ed. Cincinnati, OH U.S.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA TRIAZOTANU(V)-PROPANO-1,2,3-TRIIYLU

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości triazotanu(V)-propano-1,2,3-triiylu (nr CAS 55-63-0) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów.

Najmniejsze stężenie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triiylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,007 mg/m³.

2. Norma powołana

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 triazotanu(V)-propano-1,2,3-triiylu na żelu krzemionkowym, desorpcji metanolem i analizie chromatograficznej tak uzyskanego roztworu w sprawdzonym zakresie liniowych wskazań detektora wychwytu elektronów.

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 g.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Triazotan(V)-propano-1,2,3-triiylu

Stosować roztwór w metanolu lub etanolu o stężeniu wagowym 1 mg/ml.

5.2. Metanol

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy triazotanu(V)-propano-1,2,3-triiylu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml należy odmierzyć dokładnie 200 µl triazotanu(V)-propano-1,2,3-triiylu wg pkt. 5.1., kolbę uzupełnić do kreski metanolem wg pkt. 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triiylu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,02 mg/ml.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,3; 0,75; 1,25; 2,0 i 3,0 ml roztworu wzorcowego wg pkt. 5.3., uzupełnić do kreski metanolem wg pkt. 5.2. i wymieszać. Obliczyć zawartość triazotanu(V)-propano-1,2,3-triiylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przygotowane wg pkt. 5.3. i 5.4. należy przygotowywać bezpośrednio przed analizą chromatograficzną.

5.5. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione dwiema warstwami (150 i 75 mg) żelu krzemionkowego, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć

współczynnik desorpcji triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu wg pkt. 11.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem wychwytu elektronów oraz elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną RTX-5MS z usieciowanym poli(5% difenyl- 95% dimetylosiloksanem), długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,25 μm .

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności od 10 μl do 5 ml.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg pkt. 7., przeznaczoną do stosowania w strefach zagrożonych wybuchem.

6.6. Kolby miarowe

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg pkt. 5.5., przepuścić 30 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 1000 ml/min. Zaleca się przechowywanie i przewożenie

próbek w obniżonej temperaturze. Próbki przechowywane w zamrażarce są trwałe siedem dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg pkt. 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny 125 °C
- temperatura dozownika 160 °C
- temperatura detektora wychwytu jonów 280 °C
- strumień objętości gazu nośnego (azot) 1,8 ml/min
- strumień objętości gazu pomocniczego (azot) 60 ml/min
- strumień objętości gazu anodowego (azot) 6 ml/min
- dzielnik próbki 10: 1
- objętość próbki 2 μl .

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 μl roztworów wzorcowych roboczych wg pkt. 5.4. Dla każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według 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 zawartość triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Jeżeli otrzymana krzywa kalibracyjna nie jest prostoliniowa, należy przygotować szereg roztworów wzorcowych roboczych triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu o mniejszych i więk-

szych stężeniach i zarejestrować ich chromatogramy. Następnie wykreślić krzywą zależności wskazań detektora od masy triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w mikrogramach i z wykresu określić zakres liniowości wskazań stosowanego detektora. Oznaczanie należy wykonywać tylko w tym zakresie.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie dłuższą warstwę żelu krzemionkowego i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną z rurki pochłaniającej wg pkt. 5.5. do naczynek wg pkt. 6.4. Następnie dodać po 1 ml metanolu wg pkt. 5.2. i naczynka szczelnie zamknąć. Próbki z rozpuszczalnikiem pozostawić w temperaturze otoczenia na 30 min. Przed zlaniem roztworu znad sorbentu należy wstrząsnąć energicznie naczynkiem. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne tak uzyskanego roztworu w warunkach określonych wg pkt. 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu 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.

Jeżeli powierzchnia pików triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na chromatogramie roztworu badanego jest tak duża, że nie zawiera się w zakresie liniowości detektora wychwyty elektronów wyznaczonym w pkt. 9., należy roztwór badany tak rozcieńczyć przez dodanie określonej ilości metanolu wg pkt. 5.2., aby otrzymać na chromatogramie pik o powierzchni mieszczącej się w zakresie liniowości wskazań detektora wychwyty elektronów. Krotność rozcieńczenia uwzględnić przy obliczaniu zawartości

triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w roztworze badanym.

W taki sam sposób wykonać oznaczenie triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie 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 pkt. 6.4. dodać żel krzemionkowy w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg pkt. 5.5., tj. po 150 mg. Następnie dodać strzykawką wg pkt. 6.3. po 2 μ l roztworu triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu wg pkt. 5.1. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żel krzemionkowy. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić w chłodziarce do następnego dnia. Następnie dodać po 1 ml metanolu wg pkt. 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i zostawić w temperaturze otoczenia na 30 min. Przed zlaniem roztworu znad sorbentu należy wstrząsnąć energicznie naczynkiem.

Jednocześnie wykonać oznaczenie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml metanolu wg pkt. 5.2. po 2 μ l roztworu triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu wg pkt. 5.1. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg pkt. 10.

Współczynnik desorpcji dla triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
 P_p – średnia powierzchnia pików triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach

na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

m_1 – masa triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w roztworze nad dłuższą warstwą sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa triazotanu(V)-propano-1,2,3-triylu w roztworze nad krótszą warstwą sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

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

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

n – krotność rozcieńczenia.