

Chromatograficzne oznaczanie tetrametylosukcynonitrylu w powietrzu na stanowiskach pracy¹

inż. AGNIESZKA WOŹNICA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 3333-52-6

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

Keywords: tetramethylsuccinonitrile, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Streszczenie

W wyniku badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania tetrametylosukcynonitrylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metoda polega na adsorpcji tetrametylosukcynonitrylu na żelu krzemionkowym, desorpcji oznaczanej substancji metanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Metoda umożliwia oznaczanie tetrametylosukcynonitrylu w zakresie stężeń $0,26 \div 5,2$ mg/m³. Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi 0,14 µg/m³. Opracowana metoda oznaczania tetrametylosukcynonitrylu w powietrzu środowiska pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

Summary

A new procedure has been developed for the determination of tetramethylsuccinonitrile using gas chromatography with a flame ionisation detector. This method is based on the adsorption of tetramethylsuccinonitrile on silica gel, desorption with methanol and chromatographic analysis of

the obtained solution. The working range is 0.26 to 5.2 mg/m³ for a 40-L air sample. Limit of quantification: 0.14 µg/m³. The developed method of determining tetramethylsuccinonitrile has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

WPROWADZENIE

Tetrametylosukcynonitryl (TMSN) jest bezwonnym i bezbarwnym krystalicznym ciałem stałym, sublimuje. Jest substancją nierozpuszczalną w wodzie, natomiast dobrze rozpuszcza się w etanolu. Narażenie na tetrametylosukcynonitryl występuje podczas produkcji polimerów inicjowanych przez azobisizobutyronitryl (AIBN), a także podczas przetwarzania produktów zawierających azobisizobutyronitryl. Azobisizobutyronitryl jest używany jako środek porotwórczy takich polimerów, jak: poli(chlorek winylu), polistyren, poliuretany, poli(alkohol winylowy), a także kopolimerów: akrylonitrylu i butadienu oraz akrylonitrylu, butadienu i styrenu. Azobisizobutyronitryl w temperaturze powyżej 30 °C powoli się rozkłada do tetrametylosukcynonitrylu, a w temperaturze powyżej 60 °C rozkłada się samorzutnie. Tetrametylosukcynonitryl wydziela się także z tonerów fotokopiarek. Narażone na tę substancję mogą być osoby przebywające w pobliżu pracujących fotokopiarek (NIOSH 1988; *Knottnerus* 2002; *Soćko, Czerczak* 2011).

Tetrametylosukcynonitryl jest czynnikiem neurotoksycznym. Może powodować uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, wywołując

takie objawy, jak: bóle i zawroty głowy, nudności, wymioty i drgawki. Wchłania się do organizmu głównie przez układ oddechowy i przez skórę (*Soćko, Czerczak* 2011). Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) tetrametylosukcynonitrylu podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. (DzU nr 274, poz. 1621) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833) dla tetrametylosukcynonitrylu wynosi 2,6 mg/m³.

W NIOSH i OSHA (NIOSH 1977; OSHA 2000) opracowano metodę oznaczania tetrametylosukcynonitrylu polegającą na adsorpcji tetrametylosukcynonitrylu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i oznaczaniu metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Zakres oznaczania metody wynosi 1,8 ÷ 8,2 mg/m³.

Opierając się na danych piśmiennictwa, przeprowadzono badania doświadczalne w celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza oraz parametrów chromatografu, które umożliwią oznaczanie tetrametylosukcynonitrylu na poziomie 1/10 wartości NDS, tj. 0,26 mg/m³.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard (Hewlett Packard, USA) seria 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek model HP 18596C (Hewlett Packard, USA). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Rozdział chromatograficzny mieszanin substancji współwystępujących z tetrametylosukcynonitrylem przeprowadzono na kolumnie kapilarnej Rtx-5MS z usieciowanym poli(5% difenylo-95% dimetylosiloksanem) o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,25 µm (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających tetrametylosukcynonitryl wykorzystano aspiratory Pocket pump (SKC Inc., USA), o zakresie pracy:

20 ÷ 225 ml/min (1,2 l/h ÷ 13,5 l/h). Podczas desorpcji analitu z rurek pochłaniających stosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000, (JWElectronic, Polska). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano 2,2,3,3-tetrametylosukcynonitryl jako wzorzec (Aldrich Chemistry, Niemcy) oraz metanol jako rozpuszczalnik do desorpcji (Merck, Niemcy). Do badań stosowano odczynniki o czystości, co najmniej cz.d.a. Ponadto używano rurek adsorpcyjnych z żel krzemionkowym (200 mg/100 mg), (Zakład Usługowo-Produkcyjny „Analityk”, Polska) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, pipety, naczynka do

desorpcji stożkowe o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania. Do badań wstępnych używano także szklanych rurek z usypanymi warstwami sorbenta – węgla aktywnego (100 mg/50 mg), (Zakład Usługowo-Produkcyjny „Analityk”, Polska) oraz disiarczku węgla jako rozpuszczalnika do desorpcji (Sigma-Aldrich, Niemcy). W celu optymalizacji sposobu pobierania i desorpcji

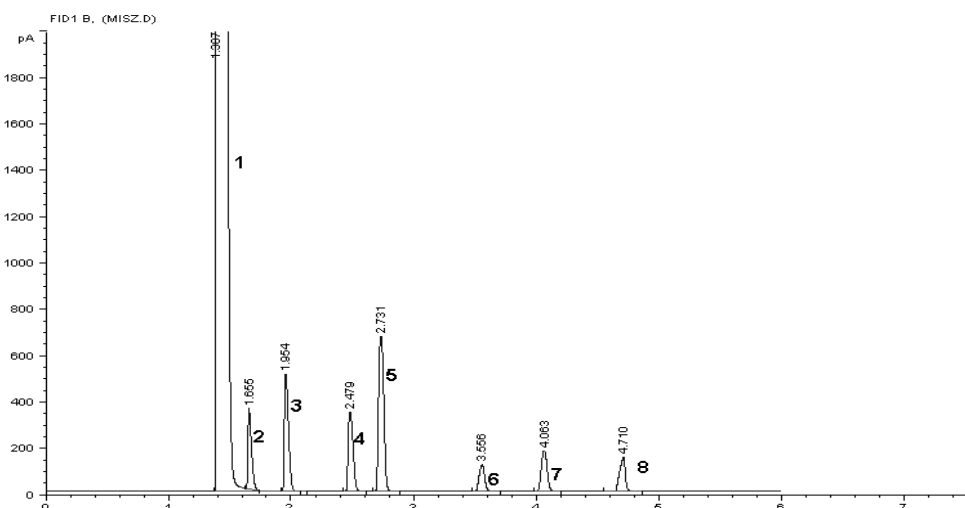
próbek powietrza zawierających tetrametylosukcynonitryl oraz zwalidowania metody analitycznej przygotowano roztwory o stężeniach: 1,04 i 10,4 mg/ml, przez odważenie odpowiedniej ilości tetrametylosukcynonitrylu i rozpuszczenie go w metanolu. Roztwory używane do oznaczeń kalibracyjnych przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach w chłodziarce nie zmieniły swoich stężeń w ciągu pięciu dni.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

Opierając się na danych piśmiennictwa, przeprowadzono wstępne badania metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną, stosując kolumnę Rtx-5MS o długości 30 m. Stosowano jako sorbent węgiel aktywny i żel krzemionkowy. Przeprowadzono wstępne badanie desorpcji statycznej dla kilku różnych stężeń tetrametylosukcynonitrylu, w zakresie 0,0104 ÷ 0,104 mg/ml. Średnia wartość współczynnika desorpcji statycznej dla tetrametylosukcynonitrylu wynosiła: 0,73 dla węgla aktywnego i 1,02 dla żelu krzemionkowego. W wyniku przeprowadzonych badań stosowano żel krzemionkowy jako adsorbent i metanol jako desorbent. Ustalono też

warunki oznaczania chromatograficznego dla tetrametylosukcynonitrylu: kolumna kapilarna Rtx-5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μ m; temperatura dozownika 250 °C; temperatura kolumny 90 °C; temperatura detektora 280 °C; strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,8 ml/min, strumień objętości wodoru 45 ml/min; strumień objętości powietrza 400 ml/min; dzielnik próbki 10 :1. Objętość dozowanej do chromatografu próbki w badaniach wstępnych wynosiła 1 μ l. Sprawdzono, że tetrametylosukcynonitryl może być oznaczany w warunkach ustalonych powyżej, w obecności metanolu oraz innych substancji współwystępujących (rys. 1.). Substancje te mogą być obecne w trakcie procesów produkcji polimerów oraz podczas pracy fotokopiarek.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego tetrametylosukcynonitrylu i substancji współwystępujących. Kolumna Rtx-5MS, detektor FID: 1 – metanol, 2 – benzen, 3 – toluen; 4 – etylobenzen, 5 – styren; 6 – benzaldehyd; 7 – trimetylobenzen, 8 – tetrametylosukcynonitryl

Badania sorpcji tetrametylosukcynonitrylu

Przeprowadzono badania w celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza, które zapewnią ilościowe wyodrębnienie tetrametylosukcynonitrylu z powietrza. Podczas tych badań sprawdzono możliwość zastosowania rurki z żelem krzemionkowym do pochłaniania tetrametylosukcynonitrylu oraz metanolu jako rozpuszczalnika do desorpcji. Do rurek wypełnionych żelem krzemionkowym wprowadzano strzykawką kolejno po 5 i 10 μl roztworu tetrametylosukcynonitrylu w metanolu o stężeniu 104 mg/ml i przepuszczano 40 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 20 oraz 10 l/h. Po zakończeniu pochłaniania przeprowadzono desorpcję z dłuższej warstwy żelu i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Do desorpcji stosowano 1 ml metanolu. Po 30 min desorpcji wykonano oznaczanie badanego związ-

ku w uzyskanych roztworach, w ustalonych wcześniej warunkach (kolumna Rtx-5MS, detektor FID). Przykładowe wyniki badań adsorpcji tetrametylosukcynonitrylu na żelu krzemionkowym podano w tabeli 1. Żel krzemionkowy okazał się odpowiednim sorbentem, ponieważ w II warstwie żelu krzemionkowego zawartość substancji wynosiła poniżej 10% ilości oznaczanej w pierwszej warstwie żelu. Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono następujący sposób pobierania próbek powietrza zawierającego tetrametylosukcynonitryl: przez rurkę adsorpcyjną zawierającą dwie warstwy żelu krzemionkowego (200 mg/100 mg) przepuszcza się 40 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 10 l/h. Taki sposób postępowania umożliwił pobieranie jednej próbki powietrza przez 6 h w strefie oddychania pracownika, a więc zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej zawartymi w normie PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004.

Tabela 1.

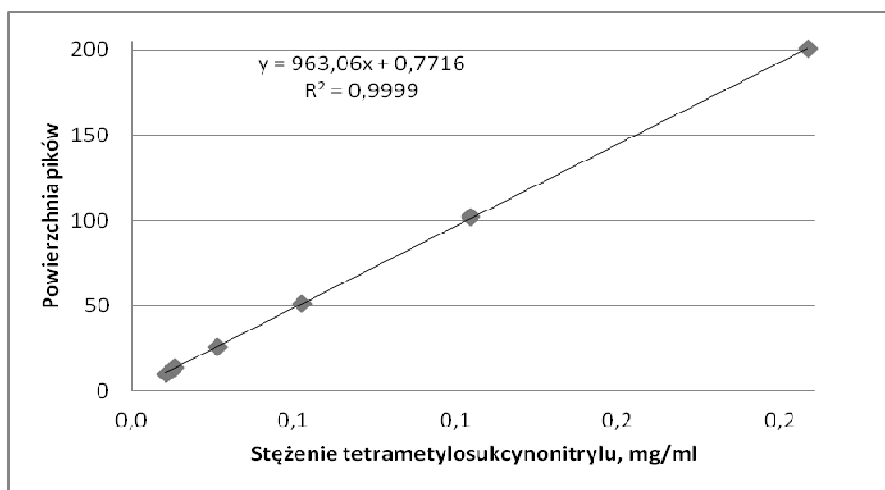
Przykładowe wyniki adsorpcji tetrametylosukcynonitrylu na żelu krzemionkowym

Strumień objętości pochłanianego powietrza, l/h	Przybliżone stężenie substancji, mg/m^3	Powierzchnia pików tetrametylosukcynonitrylu w roztworach po desorpcji metanolem (wg wskazań analitycznej stacji komputerowej)		Zawartość substancji osadzonej w II warstwie, (procent ilości oznaczonej w I warstwie)
		I warstwa	II warstwa	
20	13	424,8	13,6	3,2
10	13	435,3	–	–
20	26	899,5	33,4	3,7
10	26	799,3	40,2	5,02

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano przy użyciu roztworów wzorcowych tetrametylosukcynonitrylu w roztworze metanolu. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń: zakres pomiarowy $0,26 \div 5,2 \text{ mg}/\text{m}^3$, objętość powietrza pobranego do analizy 40 l, objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml. Zakres roztworów wzorcowych wynosił $0,0104 \div 0,208 \text{ mg}/\text{ml}$. Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Wstrzykiwano po 1 μl roztwo-

rów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików według wskazań integratora i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 2). Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji (rys. 2) o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody wynosi 963,06. Liniowość krzywej wzorcowej charakteryzowana jest wartością współczynnika korelacji. Współczynnik korelacji R wynosi 1.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia tetrametylosukcynonitrylu (kolumna Rtx-5MS, detektor FID)

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano roztwór o stężeniu 1,04 mg/ml. Wykonano z niego trzy serie po osiem roztworów roboczych przez odmierzenie do kolb miarowych o pojemności 10 ml po: 0,1 ml (I seria); 0,5 ml (II seria); 1 ml (III seria) roztworu podstawowego i dopełnienie rozpuszczalnikiem do kreski – 1 ml tak przygotowanych roztworów zawierał kolejno: 0,0104; 0,052 i 0,104 mg związku. Wykonano po-

miary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w takich samych warunkach jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wynoszą odpowiednio: 1,55; 2,68 i 1,18%. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Precyzja oznaczeń kalibracyjnych tetrametylosukcynonitrylu

Roztwór o stężeniu 0,0104 mg/ml – I seria		Roztwór o stężeniu 0,052 mg/ml – II seria		Roztwór o stężeniu 0,104 mg/ml – III seria	
powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni	powierzchnia pików wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia z powierzchni
10,1	10,30	52,8	52,65	100,6	100,90
10,5		52,5		101,2	
10,4	10,45	53,7	53,60	100,3	100,85
10,5		53,5		101,4	
10,3	10,40	51,2	51,25	100,8	101,25
10,5		51,3		101,7	
10,1	10,15	52,1	52,25	102,5	101,80
10,2		52,4		101,1	
10,1	10,30	52,6	52,65	100,9	100,75
10,5		52,7		100,6	
10,3	10,25	53,1	51,45	104,1	102,35
10,2		49,8		100,6	
10,1	10,15	52,2	51,10	99,5	100,05
10,2		50,0		100,6	
10,3	10,40	49,3	49,65	102,7	101,05
10,5		50,0		99,4	
Średnia powierzchnia pików 10,30		Średnia powierzchnia pików 51,83		Średnia powierzchnia pików 101,13	
Odchylenie standardowe, S 0,16		Odchylenie standardowe, S 1,39		Odchylenie standardowe, S 1,19	
Współczynnik zmienności, v_1 , % 1,55		Współczynnik zmienności, v_2 , % 2,68		Współczynnik zmienności, v_3 , % 1,18	
Średnia precyzja –					
Średni współczynnik zmienności dla zakresu $v_{zakresu}$, % 1,91					
Całkowita precyzja badania – średni współczynnik zmienności v_c , % 5,35					

Badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego

Aby potwierdzić poprawność ustalonych warunków desorpcji tetrametylosukcynonitrylu (kolumna Rtx-5MS, detektor FID), przeprowadzono badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. W tym celu wykonano trzy serie następujących badań – w trakcie pobierania powietrza do sześciu rurek adsorpcyjnych na 200 mg warstwę żelu krzemionkowego nanoszono, po: 2; 5 i 10 μl (łącznie 18 rurek) roztworu tetrametylosukcynonitrylu o stężeniu 10,4 mg/ml, co odpowiadało zawartości: 0,028; 0,052 i 0,104 mg tetrametylosukcynonitrylu. Przez rurki przepusz-

czano 40 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 10 l/h. Następnie przeprowadzono desorpcję tetrametylosukcynonitrylu 1 ml metanolu z dłuższej warstwy żelu krzemionkowego i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Po 30 min desorpcji wykonano oznaczanie badanego związku w uzyskanych roztworach. Po odczytaniu powierzchni pików (wg analitycznej stacji komputerowej) obliczono z krzywej wzorcowej masę tetrametylosukcynonitrylu dla każdej uzyskanej powierzchni pików. W drugiej kontrolnej warstwie żelu nie stwierdzono obecności tetrametylosukcynonitrylu. Średni współczynnik desorpcji wynosi 1,02. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

Wydajność desorpcji tetrametylosukcynonitrylu z żelu krzemionkowego metanolem

Tetrametylosukcynonitryl – 0,028 mg					Tetrametylosukcynonitryl – 0,052 mg					Tetrametylosukcynonitryl – 0,104 mg				
Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji, P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych, P_o	Współczynnik desorpcji, d	Średni współczynnik desorpcji, \bar{d}	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji, P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych, P_o	Współczynnik desorpcji, d	Średni współczynnik desorpcji, \bar{d}	Powierzchnia pików z roztworów po desorpcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji, P_i	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych, P_o	Współczynnik desorpcji, d	Średni współczynnik desorpcji, \bar{d}
1	21,9	22,2	1,17		49,2	49,4		1,01		89,6	89,1		0,97	
	22,4				49,6					88,6				
2	20,7	20,4	1,08		47,2	47,7		0,98		95,2	94,1		1,02	
	20,1				48,2					92,9				
3	20,6	20,6	1,09	1,08	48	47,9	48,73	0,98	0,97	89,2	89,2	91,76	0,97	1,00
	20,5				47,8					89,2				
4	19,9	19,8	1,05		47	48,0		0,98		91,5	90,1		0,98	
	19,6				48,9					88,6				
5	20,5	20,6	1,09		45,3	45,0		0,92		92,9	93,3		1,02	
	20,6				44,6					93,6				
6	19,6	19,4	1,03		45,7	45,6		0,93		95,6	95,3		1,04	
	19,2				45,4					94,9				
Średnia powierzchnia pików		20,5	Średnia powierzchnia pików		47,2	Średnia powierzchnia pików		91,8	Średnia powierzchnia pików		91,8	Średnia powierzchnia pików		91,8
Odchylenie standardowe, S		0,9	Odchylenie standardowe, S		1,7	Odchylenie standardowe, S		2,7	Odchylenie standardowe, S		2,7	Odchylenie standardowe, S		2,7
Współczynnik zmienności v , %		4,54	Współczynnik zmienności v , %		3,54	Współczynnik zmienności v , %		2,94	Współczynnik zmienności v , %		2,94	Współczynnik zmienności v , %		2,94

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012.

Wyznaczono parametry walidacyjne: zakres pomiarowy metody wynosi od 1/10 do 2 wartości NDS, uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się dużą wartością współczynnika korelacji ($R = 1$), który świadczy o liniowości wskazań detektora chromatografu ciekowego.

Wyznaczono: granice wykrywalności i oznaczalności, współczynniki desorpcji tetrametylosukcynonitrylu z żelu krzemionkowego na trzech poziomach stężeń, całkowitą precyzję i względną niepewność całkowitą metody. Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania. Dane walidacyjne, uzyskane na podstawie wyników przeprowadzonych badań, przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4.

Dane walidacyjne metody

Zakres pomiarowy: 0,0104 ÷ 0,208 mg/ml (0,26 ÷ 5,2 mg/m ³ dla próbki powietrza 40 l)	
Granica wykrywalności (LOD)	1,825 ng/ml
Granica oznaczalności (LOQ)	5,47 ng/ml
Współczynnik korelacji, <i>R</i>	1
Całkowita precyzja badania	5,45%
Względna niepewność całkowita	11,72%

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania doświadczalne pozwoliły na ustalenie warunków oznaczania tetrametylosukcynonitrylu w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń 0,26 ÷ 5,2 mg/m³ metodą chromatografii gazowej z detektorem FID. Zastosowana kolumna kapilarna Rtx-5MS o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm, o grubości filmu 0,25 µm w temperaturze 90 °C umożliwia selektywne oznaczanie tetrametylosukcynonitrylu w obecności: metanolu, benzenu, toluenu, etylobenzenu, styrenu, benzaldehydu i trimetylobenzenu. Rurki pochłaniające zawierające żel krzemionkowy zapewniają ilościowe wy-

odrębnienie tetrametylosukcynonitrylu z badanego powietrza. Metanol jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji tetrametylosukcynonitrylu z żelu krzemionkowego. Opracowana metoda umożliwia oznaczanie tetrametylosukcynonitrylu na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia i może być wykorzystana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia pracowników i oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

PIŚMIENNICTWO

- Knottnerus J.A.* (2002) Health council of the netherlands: dutch expert committee on Occupational Standards. Azobisisobutyronitrile; Health-based recommended occupational exposure limit. [2012-02-27] The Hague: Health Council of the Netherlands publication no 2002/01OSH [http://www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/02@01OSH.PDF].
- NIOSH (1977) Tetramethyl succinonitrile. Method no. S155. National Institute for Occupational safety and health; Washington, U.S. Government Printing Office, NIOSH Manual of Analytical Methods 2nd ed., vol. 3, S155-1.
- NIOSH (1988) Occupational Safety and Health guide for tetramethyl succinonitrile. [W:] Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards. [2012-02-27] CDC-INFO, Atlanta, GA, USA [http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0604.pdf].
- OSHA (2000) Index of Sampling & Analytical methods. Tetramethyl succinonitrile. Method: OSHA 7, [2012-01-13] [http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/toc_t.html].
- PN-EN 482:2012: Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004: Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. (DzU 274, poz. 1621) zmieniające rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2002, nr 217, poz. 1833; zm. DzU 2005, nr 212, poz. 1769; zm. DzU 2007, nr 161, poz. 1142; zm. DzU 2009, nr 105, poz. 873; zm. DzU 2010, nr 141, poz. 950.
- Soćko R., Czerczak S.* (2011) Tetrametylosukcynonitryl. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. PIMOŚP 4(70), 151–165.
- WE 1272/2008 Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. U E z dnia 31.12.2008 r. L 353.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA TETRAMETYLOSUKCYNONITRYLU W POWIETRZU ŚRODOWISKA PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości tetrametylosukcynonitrylu (nr CAS: 3333-52-6) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie tetrametylosukcynonitrylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,26 \text{ mg/m}^3$.

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 tetrametylosukcynonitrylu na żelu krzemionkowym, desorpcji metanolem oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

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

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

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 unieszkodliwianiem.

4.1. Tetrametylosukcynonitryl

4.2. Metanol

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy tetrametylosukcynonitrylu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odważyć $10,4 \text{ mg}$ tetrametylosukcynonitrylu według punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski metanolem według punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi $1,04 \text{ mg/ml}$. Obliczyć dokładną zawartość tetrametylosukcynonitrylu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej pięć dni.

4.4. Roztwory wzorcowe robocze tetrametylosukcynonitrylu

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: $0,1$; $0,15$; $0,25$; $0,5$; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 4.3., uzupełnić do kreski metanolem według punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość tetrametylosukcynonitrylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: $0,0104$; $0,015$; $0,026$; $0,052$; $0,104$ i $0,208 \text{ mg}$.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej pięć dni.

4.5. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 1 ml odważyć $10,4 \text{ mg}$ tetrametylosukcynonitrylu według punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski metanolem według punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi $10,4 \text{ mg/ml}$. Obliczyć dokładną zawartość tetrametylosukcynonitrylu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej pięć dni.

4.6. Gazy sprężone do chromatografu
Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według 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 tetrametylosukcynonitrylu od metanolu oraz innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną Rtx-5MS z usieciowanym poli(5%-difenylo-95%dimetylosiloksanem) o długości 30 m, o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,25 μm .

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 1000 μl .

5.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

5.5. Pompa ssąca

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

5.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami żelu krzemionkowego (200 mg i 100 mg) rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym.

Każdą używaną partię rurek zawierających żel krzemionkowy należy zbadać zgodnie z punktem 10., ustalając współczynnik desorpcji dla tetrametylosukcynonitrylu.

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 według punktu 5.6. przepuścić do 40 l badanego powietrza.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział tetrametylosukcynonitrylu od metanolu oraz innych substancji jednocześnie występujących w badanym powietrzu.

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

– temperatura dozownika	250 °C
– temperatura kolumny	90 °C
– temperatura detektora	280 °C
– strumień objętości helu przez kolumnę	1,8 ml/min
– strumień objętości wodoru	45 ml/min
– strumień objętości powietrza	450 ml/min
– dzielnik próbki	10: 1.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć strzykawką według punktu 5.3. po 1 μl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 4.4. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia strzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem. Wykonać dwukrotny 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 tetrametylosukcynonitrylu 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 żelu krzemionkowego z rurki pochłaniającej do naczynek według punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką według punktu 5.3. po 1 ml desorbenta wg punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 μl roztworu znad dłuższej warstwy sorbenta i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików tetrametylosukcynonitrylu 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 tetrametylosukcynonitrylu w roztworze znad krótszej warstwy sorbenta. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbenta nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 5.4. przesypać dłuższą (200 mg) warstwę żelu krzemionkowego z rurki pochłaniającej według punktu 5.6. Następnie dodać po 1 μ l roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji według punktu 4.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żel krzemionkowy. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką według punktu 5.3. po 1 ml metanolu według punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml metanolu według punktu 4.2. po 1 μ l roztworu według punktu 4.5. Oznaczanie badanej substancji wykonać według punktu 9.

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

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików tetrametylosukcynonitrylu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

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

P_p – średnia powierzchnia pików tetrametylosukcynonitrylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii żelu.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie tetrametylosukcynonitrylu (X) w badanym powietrzu obliczyć na podstawie wzoru, w miligramach na metr sześcienny:

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

w którym:

m_1 – masa tetrametylosukcynonitrylu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa tetrametylosukcynonitrylu w roztworze znad krótszej warstwy sorbenta 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.