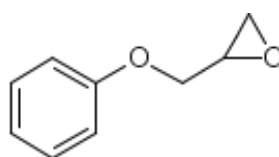


inż. AGNIESZKA WOŹNICA
mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

1,2-Epoksy-3- -fenoksypropan

– metoda oznaczania



Numer CAS: 122-60-1

Słowa kluczowe: 1,2-epoksy-3-fenoksypropan, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 1,2-epoxy-3-phenoxypropane, a determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,06 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

1,2-Epoksy-3-fenoksypropan jest bezbarwną, oleistą cieczą. Rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych. Jest substancją palną, toksyczną, a jej pary są cięższe od powietrza, gromadzą się przy powierzchni ziemi i w dolnych częściach pomieszczeń. W razie pożaru tworzą się niebezpieczne produkty rozkładu – tlenki węgla.

1,2-Epoksy-3-fenoksypropan jest powszechnie stosowanym preparatem dodawanym do żywic w celu zmniejszenia lepkości. Stosowany jest przy produkcji farb, lakierów, klejów i powłok. Dodawany jest również do cięższych frakcji ropy naftowej i asfaltu w celu ułatwienia ich transportu rurociągami.

1,2-Epoksy-3-fenoksypropan jest substancją rakotwórczą kategorii 2. o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka, jest substancją mutagenną kategorii 3. powodującą możliwe ryzyko powstawania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia, a także substancją szkodliwą – działa szkodliwie przez drogi oddechowe i substancją drażniącą – działa drażniąco na skórę oraz drogi oddechowe.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833 ze zm.) dla 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu wynosi $0,6 \text{ mg/m}^3$, a wartość najwyższego dopuszczalnego chwilowego stężenia (NDSCh) – 3 mg/m^3

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,06 \text{ mg/m}^3$.

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 par 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu na węglu aktywnym, desorpcji disiarczkiem węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować, o ile nie zaznaczono inaczej, 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 niebezpiecznymi

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 ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 1,2-Epoksy-3-fenoksypropan

Stosować 1,2-epoksy-3-fenoksypropan wg punktu 4.1.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować disiarczek węgla wg punktu 4.1.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu

Do ważonej kolby pomiarowej o pojemności 25 ml odmierzyć 7 μ l (około 7,5 mg) 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,3 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej 5 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.3., uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i wymieszać. Zawartość 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu w mikrogramach w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 3; 6; 12; 18; 30 i 60 μ g.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 5 dni.

5.5. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do ważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 50 μ l (około 60 mg) 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu wg punktu 5.1., następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć stężenie roztworu. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 6 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej 5 dni.

5.6. Gazy sprężone do chromatografu

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

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

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

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu od disiarczku węgla i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną z 2-nitrotereftalanem glikolu polietylenowego o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,5 μ m.

6.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 5 \div 1000 μ l.

6.4. 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.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg) rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Każdą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 11., ustalając współczynnik desorpcji dla 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zapisem w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.6. przepuścić do 50 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 10 l/h. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez 6 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu od disiarczku węgla oraz innych substancji jednocześnie występujących w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 6.2. przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- | | |
|---|------------|
| – temperatura kolumny | 200 °C |
| – temperatura dozownika | 260 °C |
| – temperatura detektora | 260 °C |
| – strumień objętości helu przez kolumnę | 1 ml/min |
| – strumień objętości wodoru | 40 ml/min |
| – strumień objętości powietrza | 400 ml/min |
| – dzielnik próbki | 10: 1. |

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć strzykawką wg punktu 6.3. po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.4. 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 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml desorbentu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 2 μ l roztworu z nadłuższej warstwy sorbentu i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu 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 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu w roztworze z nadkrótszej warstwy sorbentu. 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 dłuższą (100 mg) warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej wg punktu 6.6. Następnie dodać po 5 μ l roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml desorbentu wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml desorbentu wg punktu 5.2. po 5 μ l roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Oznaczanie badanej substancji wykonać według punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

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

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

m_1 – masa 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

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

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

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-nitrotrefalanem glikolu polietylenowego, o grubości filmu 0,5 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- | | |
|--|---|
| – zakres pomiarowy | 3 ÷ 60 $\mu\text{g/ml}$ (0,06 ÷ 1,2 mg/m^3
dla próbki powietrza 50 l) |
| – granica wykrywalności, x_{gw} | 0,195 ng/ml |
| – granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} | 0,59 ng/ml |
| – współczynnik korelacji, R | 0,9997 |
| – całkowita precyzja badania, V_c | 5,57% |
| – względna niepewność całkowita | 12,04%. |

AGNIESZKA WOŹNICA, ANNA JEŻEWSKA

1,2-Epoxy-3-phenoxypropane – a determination method

A b s t r a c t

A worker's exposure to airborne 1,2-epoxy-3-phenoxypropane is determined with an active charcoal tube (100/50 mg sections). Samples are collected at a maximum flow rate of 10 L/h until a maximum collection volume of 50 L is reached. After sampling the active charcoal tube is desorbed with carbon disulfide. The analysis is conducted with gas chromatography with a flame ionisation detector (GC-FID).

The working range is 0.06 to 1.2 mg/m^3 for a 50 l air sample.