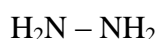


mgr ELŻBIETA DOBRZYŃSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Hydrazyna

– metoda oznaczania

Numer CAS: 302-01-2



Słowa kluczowe: hydrazyna, metoda analityczna, metoda HPLC, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: hydrazine, determination in workplace air, HPLC chromatography.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr pokryty roztworem kwasu siarkowego, ekstrakcji powstałego w wyniku reakcji siarczanu hydrazyny roztworem wersenianu sodu i jednozasadowego, jednowodnego fosforanu sodu o pH 3,5, a następnie przeprowadzeniu siarczanu hydrazyny w pochodną w wyniku reakcji z benzaldehydem i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) otrzymanej w ten sposób pochodnej – benzalazyny.

Oznaczalność metody wynosi 0,005 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Hydrazyna jest bezbarwną, dymiącą cieczą o charakterystycznym zapachu przypominającym amoniak. Otrzymywana jest przez działanie na amoniak podchlorynem sodu przez chloroamionę. Hydrazynę stosuje się w przemyśle barwnikarskim, przy produkcji nawozów azotowych i włókien sztucznych, przy produkcji niektórych leków, a także jako składnik paliwa rakietowego. Jest ona składnikiem mieszaniny do wywoływania filmów fotograficznych, a także środkiem redukującym w wielu procesach chemicznych.

Hydrazyna jest substancją toksyczną, w warunkach zawodowych wchłania się do organizmu przez drogi oddechowe i skórę. Jest związkem działającym drażniąco na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych. Jest umieszczona w wykazie substancji rakotwórczych jako substancja rakotwórcza kategorii 2., zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 1 grudnia 2004 r. (DzU nr 280, poz. 2771).

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń hydrazyny wynoszą odpowiednio – wartość NDS 0,05 mg/m³ i wartość NDSCh 0,1 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości hydrazyny w powietrzu na stanowiskach pracy.

Najmniejsze stężenie hydrazyny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania wynosi 0,005 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 przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr pokryty roztworem kwasu siarkowego, ekstrakcji powstałego w wyniku reakcji siarczanu hydrazyny roztworem diwodorofosforanu sodu i wersenianu di-sodu o pH 3,5, przeprowadzeniu siarczanu hydrazyny w pochodną w wyniku reakcji z benzaldehydem i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) otrzymanej w ten sposób pochodnej – benzalazyny.

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 do tego instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetonitryl

Stosować acetonitryl wg punktu 4.1.

5.2. Benzaldehyd

Stosować benzaldehyd wg punktu 4.1.

5.3. Diwodorofosforan sodu

Stosować diwodorofosforan sodu, 1-hydrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

5.4. Hydrazyna bezwodna

Stosować hydrazynę bezwodną wg punktu 4.1.

5.5. Kwas orto-fosforowy,

Stosować 85-procentowy roztwór kwasu orto-fosforowego wg punktu 4.1.

5.6. Kwas siarkowy

Stosować około 96-procentowy kwas siarkowy wg punktu 4.1.

5.7. Metanol

Stosować metanol wg punktu 4.1.

5.8. Siarczan hydrazyny

Stosować siarczan hydrazyny wg punktu 4.1.

5.9. Wersenian disodu

Stosować naważkę analityczną 0,05 mol/l wersenianu disodu (sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego), wg punktu 4.1.

5.10. Woda destylowana

Stosować wodę destylowaną wg punktu 4.1.

5.11. Roztwór ekstrakcyjny

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odważyć 1,38 g diwodorofosforanu sodu wg punktu 5.3., tak aby otrzymać 0,1 mol/l roztwór i dopełnić do kreski 0,05 mol/l roztworem wersenianu disodu wg punktu 5.9., doprowadzić pH do wartości 3,5 za pomocą kwasu fosforowego wg punktu 5.5.

5.12. Roztwór derywatyżujący

Do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml odmierzyć 0,5 ml (500 µl) benzaldehydu wg punktu 5.2. i uzupełnić do kreski 50 ml acetonitrylem wg punktu 5.1.

Roztwór derywatyżujący powinien być codziennie przygotowany świeży.

5.13. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 50 ml odważyć 0,6 g siarczanu hydrazyny wg punktu 5.8., uzupełnić do kreski wodą wg punktu 5.10. i dokładnie wymieszać. Stężenie siarczanu hydrazyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 12 mg/ml, co odpowiada stężeniu hydrazyny 2,9568 mg/ml, zgodnie z przelicznikiem:

stężenie hydrazyny = 0,2464 stężenie siarczanu hydrazyny.

5.14. Roztwór wzorcowy pośredni

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 50 ml odmierzyć 1 ml roztworu podstawowego wg punktu 5.13., uzupełnić do kreski wodą wg punktu 5.10. i dokładnie wymieszać. Stężenie siarczanu hydrazyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,24 mg/ml, co odpowiada stężeniu hydrazyny 0,06 mg/ml.

5.15. Roztwory wzorcowe robocze

5.15.1. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 20; 25; 50; 100; 200 i 500 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.14., uzupełnić do kreski roztworem ekstrakcyjnym wg punktu 5.11. i wytrząsnąć. Zawartość hydrazyny w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach [µg]: 0,12; 0,15; 0,3; 0,6; 1,2 i 3.

5.15.2. W kolejnym etapie należy przeprowadzić derywatyzację hydrazyny, tzn. do sześciu fiolek automatycznego podajnika próbek należy pobrać odpowiednio 1 ml roztworu wg punktu 5.15.1. i do każdej fiołki dodać 0,5 ml roztworu derywatyżującego wg punktu 5.12. Wytrząsać przez około minutę, odstawić na 30 min w temperaturze pokojowej i analizować chromatograficznie.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.13., 5.14. i 5.15. przechowywane w lodówce są trwałe przez 3 dni.

5.16. Roztwór do wyznaczania współczynnika odzysku

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 490 µl hydrazyny wg punktu 5.4. (gęstość 1,021 g/ml), zważyć, a następnie uzupełnić do kreski wodą wg punktu 5.10. i dokładnie wymieszać. Stężenie hydrazyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 50 µg/ml.

5.17. Roztwór pokrywający

Przygotować 0,13 mol/l roztwór kwasu siarkowego przez rozpuszczenie 0,3 ml kwasu siarkowego (18 mol/l, tj. około 96-procentowy kwas siarkowy) wg punktu 5.6. w 40 ml wody wg punktu 5.10. lub metanolu wg punktu 5.7.

5.18. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm (Whatman GF/A) z oprawkami. Na filtry nanosić po 1 ml roztworu pokrywającego wg punktu 5.17., pozostawić do wyschnięcia. Suche filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym UV-VIS, pętlą dozowniczą o pojemności 50 µl i z elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną Ultra C18 o długości 15 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm z prekolumną.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 50; 100; 250; 500 i 1000 µl.

6.4. Pipeta szklana

Stosować pipetę do cieczy o pojemności 5 ml.

6.5. Kolby stożkowe

Stosować kolby stożkowe Erlenmayera wyposażone w korki o pojemności 25 ml.

6.6. Pompa ssąca

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

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez 2 filtry wg punktu 5.18. połączone szeregowo i umieszczone w oprawkach należy przepuścić 120 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 120 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe przez 2 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– faza ruchoma – acetonitryl: woda	75: 25
– przepływ fazy ruchomej	1 ml/ min
– temperatura kolumny	20 °C
– długość fali analitycznej	
detektora spektrofotometrycznego	300 nm
– objętość wstrzykiwanej próbki	50 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.15. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotnie pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią

arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość hydrazyny w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchni pików benzalazyny.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtry (każdy osobno) przenieść do kolb wg punktu 6.5. Następnie dodać za pomocą pipety wg punktu 6.4. 5 ml roztworu ekstrakcyjnego wg punktu 5.11., kolbę zamknąć i wytrząsać na wytrząsarce przez 30 min. Następnie pobrać 1 ml roztworu z nad filtra do fiolek automatycznego podajnika próbek i dodać 0,5 ml roztworu derywatyzyzującego wg punktu 5.12. Po około minutowym wstrząśnięciu roztworu i odstawieniu na 30 min w temperaturze pokojowej badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Pomiar wykonać dwukrotnie. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików benzalazyny wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Zawartość hydrazyny w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie hydrazyny w roztworze z drugiego filtra. Ilość substancji oznaczonej w drugim filtrze nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w pierwszym filtrze. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

W pięciu kolbach przygotowanych wg punktu 6.5. umieścić czyste filtry wg punktu 5.18. Na każdy filtr nanieść po 100 μ l roztworu wg punktu 5.16. i pozostawić do wyschnięcia filtrów. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Następnie dodać za pomocą pipety wg punktu 6.4. po 5 ml roztworu ekstrakcyjnego wg punktu 5.11. Kolby zamknąć i wytrząsać przez 30 min. Po tym czasie należy pobrać po 1 ml roztworu z nad każdego filtra do fiolek automatycznego podajnika próbek i dodać po 0,5 ml roztworu derywatyzyzującego wg punktu 5.12., następnie wytrząsać każdą fiolkę przez około 1 min i odstawić w temperaturze pokojowej na 30 min.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 5 ml roztworu do ekstrakcji wg punktu 5.11. po 100 μ l roztworu do wyznaczenia współczynnika odzysku wg punktu 5.16. mikrostrzykawką o pojemności 100 μ l wg punktu 6.3. i przeprowadzić derywatyzację jak w punkcie 10.

Współczynnik odzysku dla hydrazyny (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku pochodnej hydrazyny na chromatogramach roztworów po wymyciu
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji pochodnej hydrazyny na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia piku pochodnej hydrazyny na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

Współczynnik odzysku należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{5 \cdot (m_{H1} + m_{H2})}{V \cdot \bar{k}},$$

w którym:

- m_{H1} – masa hydrazyny w roztworze znad pierwszego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_{H2} – masa hydrazyny w roztworze znad drugiego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- 5 – całkowita objętość badanego roztworu
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach
- \bar{k} – średnia wartość współczynnika odzysku.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy Elite LaChrome z detektorem spektrofotometrycznym UV-VIS, z chromatograficznym systemem akwizycji i analizy danych EZ Chrom Elite oraz kolumną stałą Ultra C18 o długości 15 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 μm , z prekolumną.

Na podstawie wyników z przeprowadzonych badań, uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 0,12 ÷ 3 $\mu\text{g/ml}$ (0,005 ÷ 0,125 mg/m^3 dla próbki powietrza 120 l)
- granica wykrywalności, x_{gw} : 0,199 ng/ml
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 0,66 ng/ml
- współczynnik korelacji, R : 1
- całkowita precyzja badania, V_c : 6,24%
- niepewność całkowita metody: 26,80%.

ELŻBIETA DOBRZYŃSKA

Hydrazine – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the chemisorption of hydrazine on the glass fiber filter treated with sulphuric acid, extraction of hydrazine sulphate with the buffered EDTA disodium solution (pH 3.5), derivatization with benzaldehyde solution and determination of the obtained benzalazine by HPLC/UV.

The determination limit of the method is 0.005 mg/m^3 .