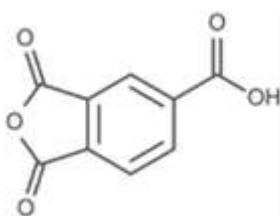


Bezwodnik trimelitowy

- metoda oznaczania

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



Numer CAS: 552-30-7

Słowa kluczowe: bezwodnik trimelitowy, TMA, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: trimellitic anhydride, determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

Streszczenie

Metoda polega na pobieraniu zawartego w powietrzu bezwodnika trimelitowego na filtr z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetyloksybenzylaminą i ftalanem dioktylu, następnie

ekstrakcji utworzonych pochodnych wodnym roztworem amoniaku i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Oznaczalność metody wynosi 0,004 mg/m³.

Summary

A worker's exposure to airborne trimellitic anhydride is determined with glass fiber filters (37 mm) with 3,4-dimethoxybenzylamine and dioctyl phthalate. Samples are extracted with aqueous

ammonium hydroxide and analysed by HPLC using a DAD detector. The working range is 0.004 to 0.08 mg/m³ for a 480-L air sample.

UWAGI WSTĘPNE

Bezwodnik trimelitowy (TMA; 1,2-bezwodnik kwasu benzeno-1,2,4-trikarboksylowego) jest białym, krystalicznym ciałem stałym. Otrzymywany jest w wyniku utleniania 1,3,4-trimetylobenzenu w obecności katalizatora. Początkowo tworzy się kwas trimelitowy, z którego po dehydratacji uzyskuje się bezwodnik. Narażenie zawodowe na bezwodnik trimelitowy może wystąpić podczas syntezy substancji lub w trakcie jej przetwarzania.

Bezwodnik trimelitowy stosuje się jako substancję wyjściową do wytwarzania polimerów i związków pośrednich w przemyśle chemicznym. Używa się go w: żywicach do wytwarzania powłok proszkowych, tuszach, przewodach emaliowanych, wysokowydajnych plastikach o małej lotności oraz polimerach konstrukcyjnych do zastosowań wysokotemperaturowych.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia eks-

perci UE (WE 1272/2008) zaklasyfikowali bezwodnik trimelitowy do substancji o działaniu drażniącym na drogi oddechowe, stwarzającej ryzyko poważnego uszkodzenia oczu oraz mogącej powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową i w kontakcie ze skórą.

Wartości normatywów higienicznych w Polsce dla bezwodnika trimelitowego – zgodnie z rozporządzeniem ministra pracy i polityki społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. (DzU nr 275, poz. 1621) zmieniającym 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 nr 217, poz. 1833 ze zm.) – wynoszą: 0,04 mg/m³ najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) oraz 0,08 mg/m³ najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh).

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości bezwodnika trimelitowego w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie bezwodnika trimelitowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,004 mg/m³.

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 pobieraniu zawartego w powietrzu bezwodnika trimelitowego na filtr z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu, ekstrakcji utworzonych pochodnych wodnym roztworem amoniaku i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną w dalszej części procedury wodą.

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

- 4.1. Acetonitryl
- 4.2. Amoniak, roztwór o stężeniu 0,02 mol/l
- 4.3. Bezwodnik trimelitowy
- 4.4. 3,4-Dimetoksybenzyloamina
- 4.5. Ftalan dioktylu
- 4.6. Kwas fosforowy(V), roztwór 0,1-procentowy (v/v)
- 4.7. Metanol
- 4.8. Roztwór wzorcowy podstawowy bezwodnika trimelitowego

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml należy odważyć 12,8 mg bezwodnika trimelitowego wg punktu 4.3., kolbę zważyć, dodać 2 ml acetonitrylu wg punktu 4.1., dwie krople 3,4-dimetoksybenzyloaminy wg punktu 4.4. i rozpuścić zawartość za pomocą łaźni ultradźwiękowej wg punktu 5.7. Kolbę uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie bezwodnika trimelitowego w tak przygotowanym roztworze wynosi 1,28 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

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

- 4.9. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 5; 8; 15; 25; 50 i 100 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.8., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość bezwodnika trimelitowego w 1 ml tak przygotowanych roztworów odpowiednio wynosi: 0,64; 1,024; 1,92; 3,2; 6,4 i 12,8 μ g.

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

- 4.10. Roztwór do wyznaczania współczynnika odzysku

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 100 ml odważyć około 38,4 mg bezwodnika trimelitowego wg punktu 4.3., zważyć, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 4.1. i

dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość bezwodnika trimelitowego. Stężenie bezwodnika trimelitowego w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,384 mg/ml.

Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

- 4.11. Roztwór 3,4-dimetoksybenzyloaminy

Do kolby miarowej o pojemności 5 ml odmierzyć 45 μ l 3,4-dimetoksybenzyloaminy wg punktu 4.4., uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 4.1. i dokładnie wymieszać. Stężenie 3,4-dimetoksybenzyloaminy w tak przygotowanym roztworze wynosi około 10 mg/ml.

Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

- 4.12. Roztwór pokrywający

W kolbie wg punktu 5.5. umieścić 0,36 ml (około 0,4 g) 3,4-dimetoksybenzyloaminy wg punktu 4.4. i 0,4 ml (około 0,4 g) ftalanu dioktylu wg punktu 4.5., dodać 16 ml metanolu wg punktu 4.7. i dokładnie wymieszać.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez trzydzieści dni.

- 4.13. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm z oprawkami. Na filtry nanosić po 0,4 ml roztworu pokrywającego wg punktu 4.12., pozostawić na powietrzu przez 5 min i w eksykatorze przez noc. Filtry umieścić w ciemnym naczyniu i szczelnie zamknąć. Przechowywać w zamrażalniku chłodziarki nie dłużej niż trzydzieści dni.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

- 5.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym i elektronicznym integratorem.

- 5.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie bezwodnika trimelitowego, np. kolumna oktadecylowa o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i uziarnieniu 5 μ m z przedkolumną.

- 5.3. Filtry strzykawkowe

Filtry strzykawkowe nylonowe o średnicy 25 mm

i wielkości porów 0,45 μm .

5.4. Mikrostrzykawkki do cieczy

Mikrostrzykawkki do cieczy o pojemności 5 \div 2500 μl .

5.5. Kolby

Wyposażone w korki kolby stożkowe Erlenmeyera o pojemności 25 ml.

5.6. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

5.7. Łaźnia ultradźwiękowa.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez dwa filtry wg punktu 4.13., połączone szeregowo i umieszczone w oprawkach, należy przepuścić do 480 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 120 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej trzy dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział bezwodnika trimelitowego od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 5.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny 23 $^{\circ}\text{C}$
- faza ruchoma (metanol: 0,1-procentowy kwas fosforowy(V)) 25: 75
- natężenie przepływu fazy ruchomej 1 ml/min
- długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego 205 nm
- objętość wstrzykiwanej próbki 10 μl .

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 10 μl roztworów wzorcowych roboczych bezwodnika trimelitowego wg punktu 4.9. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. W wyniku reakcji derywatywacji powstają dwie pochodne (izomery) bezwodnika trimelitowego. Odczytać powierzchnie obu pików według wskazań integratora, zsumować i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość bezwodnika trimelitowego w mikrogramach, 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 na filtry (na każdy osobno) przenieść je do kolb wg punktu 5.5. Następnie dodać 3 ml roztworu wg punktu 4.2., kolbę zamknąć i pozostawić przez 15 min w łaźni ultradźwiękowej wg punktu 5.7. Po tym czasie roztwór znad filtra przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.3. i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie obu pików według wskazań integratora, zsumować i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość bezwodnika trimelitowego w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

W taki sam sposób wykonać oznaczenie bezwodnika trimelitowego w roztworze znad drugiego filtra. Masa bezwodnika trimelitowego oznaczona w roztworze znad drugiego filtra nie powinna przekraczać 10% masy oznaczonej w roztworze znad pierwszego filtra, gdyż w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika odzysku

W pięciu kolbach wg punktu 5.5. umieścić filtry wg punktu 4.13. Na każdy filtr nanieść po 50 µl roztworu do wyznaczania współczynnika odzysku wg punktu 4.10. i pozostawić do wyschnięcia filtrów. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Następnie dodać po 3 ml roztworu wg punktu 4.2. Kolby zamknąć i wytrząsać w łaźni ultradźwiękowej przez 15 min. Po tym czasie roztwór znad filtra przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych wg punktu 5.3. i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Wykonać dwukrotny pomiar.

Jednocześnie wykonać oznaczanie bezwodnika trimelitowego co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez dodanie mikrostrzykawką wg punktu 5.4. po 50 µl roztworu do wyznaczania współczynnika odzysku wg punktu 4.6., następnie 1 ml roztworu wg punktu 4.11. i 2 ml roztworu wg punktu 4.2. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7.

Współczynnik odzysku dla bezwodnika trimelitowego (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia sumy pików pochodnych bezwodnika trimelitowego na chromatogramach roztworów po odzysku,
 P_o – średnia powierzchnia sumy pików o czasach retencji pochodnych bezwodnika

trimelitowego na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia sumy pików pochodnych bezwodnika trimelitowego na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

Współczynnik odzysku należy wyznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie bezwodnika trimelitowego (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{3 \cdot (m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

m_1 – masa bezwodnika trimelitowego w roztworze znad pierwszego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa bezwodnika trimelitowego w roztworze znad drugiego filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczona zgodnie z punktem 10.,

3 – stosunek całkowitej objętości badanego roztworu do objętości wziętej do analizy.

INFORMACJE DODATKOWE

W badaniach zastosowano:

– chromatograf cieczowy (firmy Agilent Technologies, Waldbronn, Niemcy) seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) i fluorymetrycznym (FLD) sprzężonym on-line. Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek G2258-90010 (Agilent Technologies). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych

zastosowano oprogramowanie ChemStation

– kolumnę chromatograficzną Ultra C18 o wymiarach (250 x 4,6 mm) o $d_p = 5 \mu\text{m}$, z przedkolumną o wymiarach: 10 x 4,0 mm (Restek, Bellefonte, PA, USA)

– bibułę filtracyjną jakościową o średniej szybkości sączenia (POCH, Gliwice), z której wycięto krążki o średnicy 37 mm

- filtry z włókna szklanego z naniesioną 3,4-dimetoksybenzyloaminą i ftalanem dioktylu o średnicy 37 mm z oprawkami, nr kat. 225-9010 (SKC, Inc., Eighty Four, PA, USA).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,64 ÷ 12,8 µg/ml (0,004 ÷ 0,08 mg/m³ dla próbki powietrza 480 l)

- granica wykrywalności, LOD 4,36 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 13,07 ng/ml
- współczynnik korelacji, *R* 0,9999
- całkowita precyzja badania, *V_c* 5,2%
- względna niepewność całkowita 11,31%.