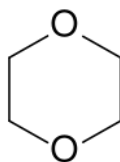


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

1,4-Dioksan

– metoda oznaczania

Numer CAS: 123-91-1



Słowa kluczowe: 1,4-dioksan, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: 1,4-dioxane, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par 1,4-dioksanu na węglu aktywnym, desorpcji roztworem propan-2-olu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 5 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

1,4-Dioksan jest bezbarwną cieczą o aromatycznym zapachu, która rozpuszcza się w wodzie i w większości rozpuszczalników organicznych.

1,4-Dioksan jest otrzymywany z glikolu etylenowego lub tlenu etylenu. Jest stosowany jako rozpuszczalnik octanu celulozy, farb, lakierów, tworzyw sztucznych, tłuszczów i olejów jadalnych oraz jako środek zwilżający w przemyśle włókienniczym, a także używa się go do wyrobu detergentów i środków czyszczących w kosmetyce.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem. (DzU nr 201, poz. 1674 wraz z załącznikiem wydanym dnia 14 października 2005 r.) 1,4-dioksan jest sklasyfikowany jako substancja wysoce łatwo palna – może tworzyć wybuchowe nadtlenki, rakotwórcza kategorii 3 – ograniczone dowody działania rakotwórczego, drażniąca – działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe, powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pęknięcie skóry.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 30 sierpnia 2007 r. (DzU nr 161, poz. 1142)

zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833) dla 1,4-dioksanu wynosi 50 mg/m^3 , natomiast wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) dla 1,4-dioksanu nie ustalono.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 1,4-dioksanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,4-dioksanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 5 mg/m^3 .

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 par 1,4-dioksanu na węglu aktywnym, desorpcji roztworem propan-2-olu w disiarczku 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. 1,4-Dioksan

Stosować 1,4-dioksan według punktu 4.1.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować disiarczek węgla według punktu 4.1.

5.3. Propan-2-ol

Stosować propan-2-ol według punktu 4.1.

5.4. Mieszanina disiarczku węgla i propan-2-olu

Stosować disiarczek węgla i propan-2-ol w stosunku objętościowym 98 + 2.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,4-dioksanu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 60 μ l (około 60 mg) 1,4-dioksanu według punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną według punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Obliczyć stężenie roztworu. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 6 mg/ml.

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

5.6. Roztwory wzorcowe robocze 1,4-dioksanu

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,09; 0,125; 0,25; 0,5 i 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.5., uzupełnić do kreski mieszaniną według punktu 5.4. i wymieszać. Zawartość 1,4-dioksanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,06; 0,108; 0,15; 0,3; 0,6 i 1,2 mg.

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

5.7. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 5 ml odmierzyć 600 μ l (około 600 mg) 1,4-dioksanu według punktu 5.1., następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski mieszaniną według punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Obliczyć stężenie roztworu. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 120 mg/ml.

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

5.8. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości podanej w 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 1,4-dioksanu od disiarczku węgla, propan-2-olu 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. Mikrostrzykawkki do cieczy

Stosować mikrostrzykawkki do cieczy o pojemności 5 ÷ 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 według punktu 7.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg) rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym. Każdą użytą partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 11., ustalając współczynnik desorpcji dla 1,4-dioksanu.

7. 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 6.6. przepuścić do 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 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 1,4-dioksanu od disiarczku węgla, propan-2-olu oraz innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

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

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 60 °C
 - przyrost temperatury 15 °C/min
 - temperatura końcowa 180 °C
- temperatura dozownika 240 °C
- temperatura detektora 250 °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 mikrostrzykawką o pojemności 10 µl według punktu 6.3., po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.6. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia mikrostrzykawkę 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 1,4-dioksanu 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.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek według punktu 6.4. Następnie dodać mikrostrzykawką według

punktu 6.3. po 1 ml mieszaniny według punktu 5.4., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać po 1 μ l roztworu z nad dłuższej warstwy sorbenta i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 1,4-dioksanu 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 1,4-dioksanu w roztworze z nad 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.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 6.4. przesypać węgiel z dłuższej (100 mg) warstwy, z rurki pochłaniającej według punktu 6.6. Następnie dodać po 5 μ l roztworu do desorpcji według punktu 5.7. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką według punktu 6.3. po 1 ml mieszaniny według punktu 5.4. 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 mieszaniny według punktu 5.4. po 5 μ l roztworu do desorpcji według punktu 5.7. Oznaczenie badanej substancji wykonać według punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla 1,4-dioksanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 1,4-dioksanu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,4-dioksanu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików 1,4-dioksanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 1,4-dioksanu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii sorbenta.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,4-dioksanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa 1,4-dioksanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa 1,4-dioksanu 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 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 | 0,06 ÷ 1,2 mg/ml i 5 ÷ 100 mg/m ³
dla próbki powietrza 12 l |
| – granica wykrywalności, X_{gw} | 6,5 ng/ml |
| – granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} | 0,216 $\mu\text{g/ml}$ |
| – współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, R | 0,9999 |
| – całkowita precyzja badania, V_c | 5,28% |
| – niepewność całkowita metody | 11,13%. |

ANNA JEŻEWSKA

1,4-Dioxane – determination method

A b s t r a c t

A worker's exposure to airborne 1,4-dioxane is determined by using an active charcoal tube (100/50 mg sections). Samples are collected at a maximum flow rate of 12 L/h until a maximum collection volume of 12 L is reached. After sampling the active charcoal tube is desorbed in carbon disulfide/propan-2-ol (98:2). Analysis is conducted with gas chromatography using a flame ionisation detector (GC-FID).

The working range is 5 to 100 mg/m³ for a 12-L air sample.