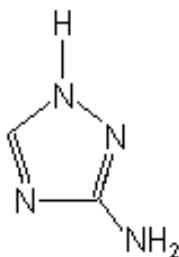


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

3-Amino-1,2,4-triazol

– metoda oznaczania

Numer CAS: 61-82-5



Słowa kluczowe: 3-amino-1,2,4-triazol, amitrol, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: 3-amino-1,2,4-triazole, amitrole, determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

Metoda polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr, wymyciu osadzonego na filtrze 3-amino-1,2,4-triazolu roztworem metanolu w wodzie i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,015 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

3-Amino-1,2,4-triazol jest herbicydem i regulatorem wzrostu roślin, który występuje w postaci bezbarwnego i niemal bezwonnego ciała stałego. Stosowany jest do zwalczania chwastów na obszarach nieużywanym rolniczo, jak: nieużytki, okolice torów kolejowych, tereny przemysłowe i rowy melioracyjne. Jest także stosowany po zbiorach lub przed siewem (bądź sadzeniem), m.in.: pszenicy, kukurydzy, rzepaku i ziemniaków. Stosowany jest w sadach, winnicach i uprawach roślin ozdobnych. Wykorzystywany jest także jako odczynnik fotograficzny. Związek ten nie jest produkowany w Polsce.

Narażenie zawodowe na 3-amino-1,2,4-triazol dotyczy przede wszystkim osób zatrudnionych w rolnictwie do wykonywania zabiegów agrochemicznych. Najczęściej stosowany jest w postaci stężonej zawiesiny do rozcieńczania wodą. Zabiegi agrotechniczne wykonuje się za pomocą opryskiwaczy.

W warunkach narażenia zawodowego 3-amino-1,2,4-triazol może wchłaniać się do organizmu przez drogi oddechowe i skórę.

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.) 3-amino-1,2,4-triazol

jest sklasyfikowany jako substancja o możliwym szkodliwym działaniu na funkcje rozrodcze człowieka (Repro. Kat. 3); możliwe ryzyko szkodliwego działania na dziecko w łonie matki (R63); substancja szkodliwa (Xn), działa szkodliwie po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia (R68/22). Jest substancją niebezpieczną dla środowiska (N); działa toksycznie na organizmy wodne i może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym (R51-R53).

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra gospodarki i pracy z dnia 10 października 2005 r. (DzU nr 212, poz. 1769) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833) dla 3-amino-1,2,4-triazolu wynosi 0,15 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 3-amino-1,2,4-triazolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie 3-amino-1,2,4-triazolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,015 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 przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr, wymyciu osadzonego na filtrze 3-amino-1,2,4-triazolu roztworem metanolu w wodzie i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) 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 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 utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 3-Amino-1,2,4-triazol

Stosować 3-amino-1,2,4-triazol wg punktu 4.1.

5.2. Metanol

Stosować metanol wg punktu 4.1.

5.3. Woda destylowana

Stosować wodę destylowaną wg punktu 4.1.

5.4. Roztwór metanolu w wodzie

Stosować roztwór metanolu w wodzie w stosunku objętościowym 1 ÷ 99.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 3-amino-1,2,4-triazolu

Odważyć około 22,5 mg 3-amino-1,2,4-triazolu wg punktu 5.1. i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. i zawartość dokładnie wymieszać. Stężenie 3-amino-1,2,4-triazolu w tak przygotowanym roztworze wynosi 450 µg/ml. Tak przygotowany roztwór w szczelnie zamkniętej kolbie przechowywany w chłodziarce jest trwały przez 2 tygodnie.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze 3-amino-1,2,4-triazolu

Na sześć filtrów przygotowanych wg punktu 5.7. i umieszczonych w kolbach stożkowych o pojemności 25 ml wg punktu 6.5., nanieść roztwór wzorcowy podstawowy wg punktu 5.5. w ilości: 12; 15; 30; 60; 120 i 240 µl. Filtry pozostawić do wyschnięcia (około 3 h). Następnie dodać po 5 ml roztworu wg punktu 5.4., kolby zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. W 1 ml tak uzyskanego roztworu znajduje się odpowiednio: 1,08; 1,35; 2,7; 5,4; 10,8 i 21,6 µg 3-amino-1,2,4-triazolu.

5.7. Filtry

Stosować bibułę filtracyjną jakościową o średniej szybkości sączenia, z której należy wyciąć krążki o średnicy 37 mm lub filtry z włókna szklanego o średnicy 37 mm z oprawkami.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

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

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 3-amino-1,2,4-triazolu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stalową Ultra C18 o długości 15 cm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm, o uziarnieniu 5 µm z prekolumną.

6.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności od 25 do 500 µl.

6.4. Pipety szklane

Stosować pipety szklane 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 pobrać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez filtr wg punktu 5.7. umieszczony w oprawce należy przepuścić 360 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 180 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 3-amino-1,2,4-triazolu od innych substancji występujących w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 6.2., optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

- faza ruchoma metanol: woda 1: 99
- przepływ fazy ruchomej 1 ml/min
- temperatura kolumny 25 °C
- długość fali analitycznej
- detektora spektrofotometrycznego 205 nm
- pętla dozownicza 50 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. 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 stężenie 3-amino-1,2,4-triazolu w próbce w mikrogramach na mililitr, 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 filtr przenieść do kolby wg punktu 6.5. Następnie dodać 5 ml roztworu wg punktu 5.4. za pomocą pipety wg punktu 6.4., kolbę zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas jej zawartością. Następnie pobrać 50 µl roztworu z nad filtra i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Pomiar wykonać dwukrotnie. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 3-amino-1,2,4-triazolu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Stężenie 3-amino-1,2,4-triazolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 3-amino-1,2,4-triazolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{5 \cdot c}{V},$$

w którym:

- c – stężenie 3-amino-1,2,4-triazolu w roztworze uzyskanym po wymyciu znad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach
- 5 – objętość roztworu potrzebna do wymycia 3-amino-1,2,4-triazolu z filtra, w mililitrach.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Gynkotec typ Gynkotec HPLC z automatycznym podajnikiem próbek typ GynkotecGINA50, z pętlą dozowniczą 50 μ l, z termostatem do kolumn TTC-100 i detektorem spektrofotometrycznym typ Gynkotec UVD170S umożliwiającym oznaczanie przy długości fali od 200 do 595 nm.

Do pobierania próbek powietrza stosowano bibułę filtracyjną jakościową o średniej szybkości sączenia, firmy POCH, z której wycinano krążki o średnicy 37 mm.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań, uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 1,08 ÷ 21,6 μ g/ml (0,015 ÷ 0,3 mg/m^3 dla próbki powietrza 360 l)
- wydajność odzysku: 100%
- granica wykrywalności, x_{gw} : 0,3 μ g/ml
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 0,9 μ g/ml
- współczynnik korelacji, R : 0,9999
- całkowita precyzja badania, V_c : 6,43%
- niepewność całkowita metody: 18,2%.

ANNA JEŻEWSKA

3-Amino-1,2,4-triazole – determination method

A b s t r a c t

Determination of a worker's exposure to airborne 3-amino-1,2,4-triazole is carried out by use of a paper filters (37 mm). Air samples are collected at a maximum flow rate of 180 litres/hour until a maximum collection volume of 360 litres is reached. The filters are analyzed by extracting with 1% methanol in water and analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) using an ultraviolet (UV) detector. A 15-cm \times 4.6-mm i.d. Ultra 5 micron C18 column was used in this evaluation.

The determination limit of the method is 0.015 mg/m^3 .