Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2022, nr 2(112), s. 111–126 DOI: https://doi.org/10.54215/PiMOSP/4.112.2022

Nadesłano: 26.11.2021 r.
Przyjęto do druku: 31.03.2022 r.

CC BY ND

PRACA ORYGINALNA

1-Etylo-2-pirolidon

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej[1]

1-Ethyl-2-pyrrolidone

Determination in workplace air with gas chromatography

mgr inż. ANNA PISARSKA
e-mail: anna.pisarska@imp.lodz.pl
dr MAŁGORZATA KUCHARSKA
https://orcid.org/0000-0001-6885-123x
mgr JAKUB SMUGA
dr WIKTOR WESOŁOWSKI
https://orcid.org/0000-0003-4047-0798

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi
Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS 2687-91-4

Streszczenie

1-Etylo-2-pirolidon (NEP) jest bezbarwną cieczą o zapachu zbliżonym do amoniaku. Należy do związków organicznych z grupy laktamów, czyli jest etylową pochodną 2-pirolidonu. 1-Etylo-2-pirolidon ze względu na podobne właściwości fizykochemiczne stosowany jest w przemyśle jako zamiennik 1-metylo-2-pirolidonu (NMP). Używany jest jako rozpuszczalnik w przemyśle polimerowym, petrochemicznym, farb i lakierów, elektronicznym. Ponadto znalazł zastosowanie jako środek czyszczący do usuwania farb, lakierów, klejów, oleju czy smarów. 1-Etylo-2-pirolidon może wchłaniać się przez skórę, a także drogą inhalacyjną i pokarmową. Celem prac badawczych było opracowanie i walidacja metody oznaczania 1-etylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy. Opracowana metoda oznaczania NEP polega na adsorpcji par tej substancji na węglu z łupin orzecha kokosowego, ekstrakcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS), wyposażony w polarną kolumnę kapilarną ZB-WAXplus (o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm). Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń 15,0 ÷ 320,0 µg/ml, co odpowiada zakresowi 1,5 ÷ 32,0 mg/m^3 dla próbki powietrza o objętości 10 l. Opracowana metoda analityczna umożliwia oznaczanie 1-etylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności substancji współwystępujących. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością i spełnia wymagania normy PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania 1-etylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: 1-etylo-2-pirolidon, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

[1] Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy", finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr II.PB.02 pt. „Opracowanie metod oznaczania 12 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego".
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Abstract

1-Ethyl-2-pyrrolidone (NEP) is a colorless liquid with ammonia-like odor. It belongs to the organic compounds from the lactam group, i.e., the ethyl derivative of 2-pyrrolidone. 1-Ethyl-2-pyrrolidone, due to similar physicochemical properties, is used in industry as a substitute for 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP). It is used as a solvent in polymer, petrochemical, paint and varnish, and electronic industries. Moreover, it has been used as a cleaning agent for removing paints, varnishes, adhesives, oil or grease. 1-Ethyl-2-pyrrolidone can be absorbed through the skin as well as through inhalation and food. The aim of the this study was to develop and validate a method for determining 1-ethyl-2-pyrrolidone in workplace air. The developed method of NEP determination consists in adsorption of vapors of this substance on coconut shell charcoal, extraction with a dichloromethane and chromatographic analysis of the obtained solution. The study was performed using a gas chromatograph coupled with mass spectrometer (GC-MS), equipped with a polar ZB-WAXplus capillary column (length 60 m, diameter 0.25 mm and the film thickness of the stationary phase 0.5 μm). The developed method is linear in the concentration range of 15.0–320.0 μg/ml, which corresponds to the range of 1.5–32.0 mg/m^3 for a 10-L air sample. The analytical method described in this paper makes it possible to determine 1-ethyl-2-pyrrolidone in workplace air in the presence of comorbid substances. The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedure for measuring chemical agents listed in Standard No. PN-EN 482. Developed method of determining 1-ethyl-2-pyrrolidone at workplace air has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: 1-ethyl-2-pyrrolidone, analytical method, air at workplaces, gas chromatographic method with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

1-Etylo-2-pirolidon (NEP) jest cieczą bezbarwną do lekko żółtawej o zapachu zbliżonym do amoniaku. Substancja ta jest etylową pochodną 2-pirolidonu, związku z grupy laktamów (ECHA 2021; GESTIS 2021; PubChem 2021). 1-Etylo-2-pirolidon otrzymuje się w reakcji γ-butyrolaktonu z etyloaminą w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia (*Schmidtke* i in. 2011). Można też otrzymać go na drodze redukcji gazowym wodorem *N*-winylo-2-pirolidonu (Molbase 2020).

1-Etylo-2-pirolidon ze względu na podobne właściwości fizykochemiczne stosowany jest w przemyśle jako zamiennik 1-metylo-2-pirolidonu (NMP). Używany jest zatem jako rozpuszczalnik w przemyśle polimerowym, petrochemicznym, farb i lakierów oraz elektronicznym. Ponadto znalazł zastosowanie jako środek czyszczący do usuwania farb, lakierów, klejów, oleju czy smarów (*Hartwig*, MAK Commission 2016; 2017). Także przemysł kosmetyczny, farmaceutyczny i rolnictwo wykorzystuje w niewielkiej ilości NEP jako rozpuszczalnik lub wzmacniacz do transdermalnego dostarczania leków lub jako składnik niektórych preparatów pestycydowych (KHBU 2015; *Ulrich* 2018).

W dostępnej literaturze nie znaleziono danych dotyczących narażenia zawodowego na 1-etylo-2-pirolidon w Polsce. Informacje na temat narażenia w innych państwach także są niewystarczające. Badania wskazujące na narażenie na NEP pochodzą z monitoringu biologicznego pracowników lakierni samochodowej (*Koslitz* i in. 2014), gdzie wykryto metabolity tej substancji, choć etykiety używanych w zakładzie produktów nie informowały o jej obecności. Także inni autorzy potwierdzają używanie NEP jako zamiennika NMP bądź innych rozpuszczalników jak np. chlorowanych węglowodorów i eterów (*Koslitz* i in. 2014; *Schindler* i in. 2012).

1-Etylo-2-pirolidon może wchłaniać się przez skórę oraz drogą inhalacyjną i pokarmową. W dostępnej literaturze nie znaleziono danych na temat toksyczności ostrej i przewlekłej NEP u ludzi.

1-Etylo-2-pirolidon znajduje się w wykazie zharmonizowanej klasyfikacji i oznakowania substancji stwarzających zagrożenie zamieszczonej w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 ze zm. rozporządzenia Komisji (WE) nr 790/2009. Ze względu na zagrożenia dla zdrowia NEP jest

zaklasyfikowany do następujących klas i kategorii zagrożenia:

- Repr. 1B, H360D – działanie szkodliwe na rozrodczość, może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki;
- Eye Dam. 1, H318 – powoduje poważne uszkodzenia oczu.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 1-etylo-2-pirolidonu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 15,7 mg/m^3, zaś ze względu na działanie drażniące zaproponowano wartość chwilową (NDSCh) wynoszącą 31,4 mg/m^3. Dodatkowo zaproponowano oznakowanie związku: „skóra" – wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową, „Ft" – substancja o działaniu toksycznym na płód oraz „I" – substancja o działaniu drażniącym (*Niepsuj*, *Czerczak* 2020).

Celem prac badawczych było przygotowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania 1-etylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Założenia opracowanej metody

Ze względu na podobieństwo właściwości fizykochemicznych 1-etylo-2-pirolidonu i 1-metylo-2-pirolidonu metodę opracowano na podstawie dostępnych metod oznaczania NMP. Zarówno w polskim, jak i światowym piśmiennictwie nie znaleziono opracowanych i zwalidowanych metod oznaczania NEP w powietrzu na stanowiskach pracy. Dostępne są natomiast metody oznaczania w powietrzu NMP, opracowane przez NIOSH i OSHA (*Eide* 1991; *Pendergrass* 1998). Polegają one na poborze próbki powietrza na węgiel aktywny i desorpcji przy użyciu mieszaniny dichlorometanu z metanolem (95: 5). Do oznaczeń wykorzystano w nich chromatografię gazową z różnymi detektorami – FID (płomieniowo-jonizacyjnym) lub NPD (azotowo-fosforowym).

Korzystając ze wcześniejszych metod i biorąc pod uwagę proponowaną wartość NDS, założono pobieranie próbek na węgiel aktywny, elucję rozpuszczalnikiem, a następnie oznaczenie techniką chromatografii gazowej z zastosowaniem kolumny kapilarnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N ze spektrometrem mas 5973 (MSD) oraz dozownikiem typu podział/bez podziału (*split/splitless*), a także chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) Agilent Technologies 6890. Najbardziej przydatna okazała się polarna kolumna kapilarna ZB-WAXplus o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm; można zastosować także kolumnę ZB-WAX (60 m × × 0,32 mm × 0,5 μm). Program komputerowy aparatów umożliwia automatyczne sterowanie chromatografem i detektorem oraz opracowywanie wyników pomiarów z wykorzystaniem wzorcowej biblioteki widm masowych NIST2011 z suplementem z 2013 r. w przypadku zestawu GC-MS.

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Pocket Pump (SKC, USA). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną firmy Sartorius.

Odczynniki i materiały

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a firmy Acros Organics (1-etylo-2-pirolidon), rozpuszczalnik do GC (dichlorometan firmy J.T. Baker). W badaniach wykorzystano ponadto węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego o uziarnieniu 0,5 ÷ 1 mm (firmy Merck), z którego usypano rurki sorpcyjne 100/50 mg. Stosowano także szkło miarowe klasy A, strzykawki szklane i naczynka kapslowane do automatycznego podajnika próbek o pojemności 2 ml.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdziału chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać pik 1-etylo-2-pirolidonu (NEP) oddzielony od substancji współwystępujących, a także od piku rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na polarnej kolumnie ZB-WAXplus w następujących warunkach pracy aparatury:

Parametry pracy kolumny ZB-WAXplus:

a) temperatura programowana
- czas izotermy początkowej 1 min
- temperatura izotermy początkowej 40 °C
- szybkość przyrostu temperatury 25 °C/min
- izoterma końcowa 200 °C
- czas izotermy końcowej 4,6 min

b) ciśnienie
- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 35 cm/s
- gaz nośny hel.

Parametry dozownika typu S/SL:
- objętość dozowanej próby 1 µl
- temperatura 200 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 900 µl.

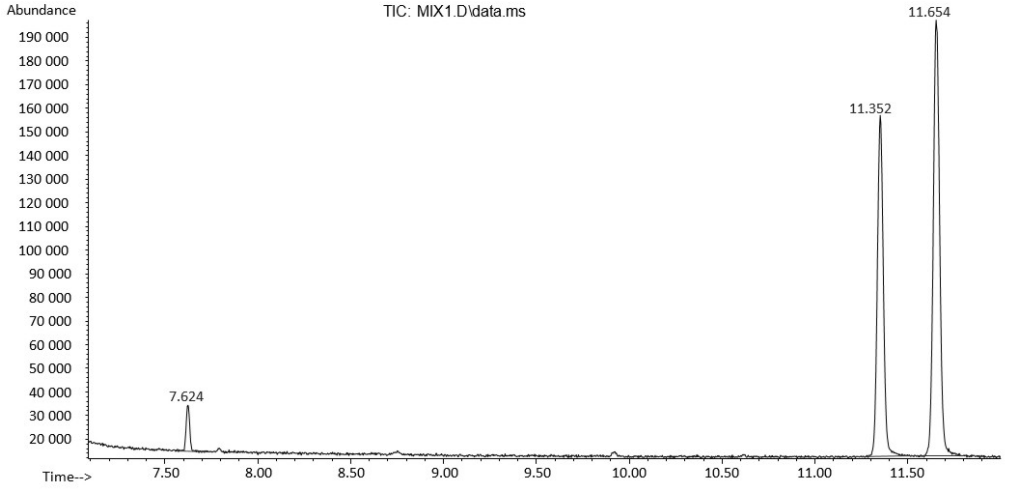
Parametry detektora MSD:
- temperatura linii transferowej 200 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan
- rejestrowane masy 10 ÷ 250 Th
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune".

Chromatogram roztworu wzorcowego 1-etylo-2-pirolidonu w obecności substancji współwystępujących pokazano na rycinie 1. Na rycinie 2 przedstawiono widmo mas badanego związku wraz z potwierdzeniem z biblioteki widm masowych NIST2011.

Oznaczanie 1-etylo-2-pirolidonu można wykonać także metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID), (ryc. 3). W tym wypadku zastosowano podobną kolumnę, jak w przypadku wyżej opisanej metody GC-MS, czyli polarną kolumnę ZB-WAX (60 m × 0,32 mm × × 0,5 µm), i następujące przykładowe parametry pracy chromatografu i detektora:

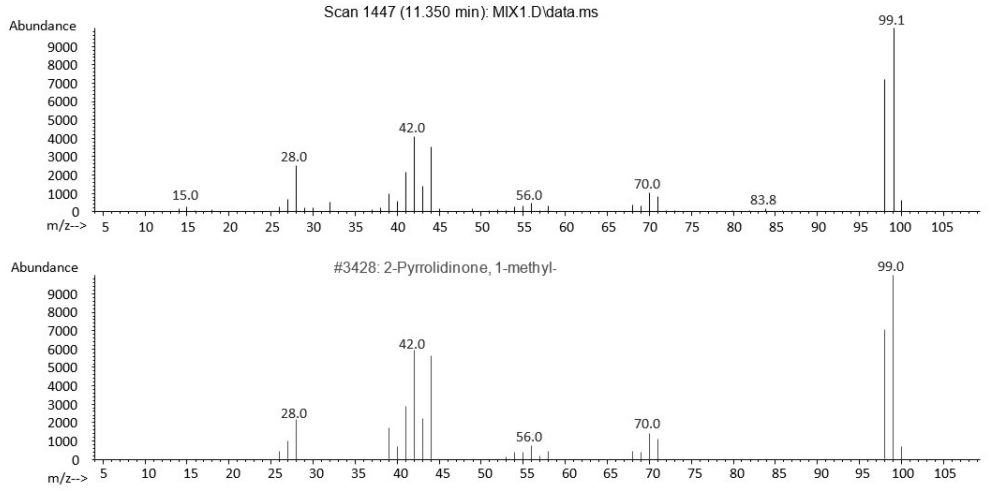
Parametry pracy kolumny ZB-WAX:

a) temperatura programowana
- czas izotermy początkowej 1 min



Rycina 1. Chromatogram roztworu wzorcowego, gdzie pik o czasie retencji t_R: 7,62 min – 1,1,2-trichloroetan (standard wewnętrzny); 11,35 min – 1-metylo-2-pirolidon; 11,65 min – 1-etylo-2-pirolidon

Figure 1. Chromatogram of standard solution, where peak retention time t_R: 7.62 min – 1,1,2-trichloroethan (internal standard); 11.35 min – 1-methyl-2-pyrrolidone; 11.65 min – 1-ethyl-2-pyrrolidone



Rycina 2. Widmo mas piku t_R 11,65 min (u góry rysunku) oraz widmo z wzorcowej biblioteki mas dla 1-etylo-2-pirolidonu (u dołu)
Figure 2. Mass spectrum of peak of t_R 11.65 min (at the top of the figure) and spectrum from reference mass library for 1-ethyl-2-pyrrolidone (at the bottom)

- temperatura izotermy początkowej 50 °C
- szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
- izoterma końcowa 180 °C
- czas izotermy końcowej 1,5 min

b) ciśnienie

- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/s
- gaz nośny hel.

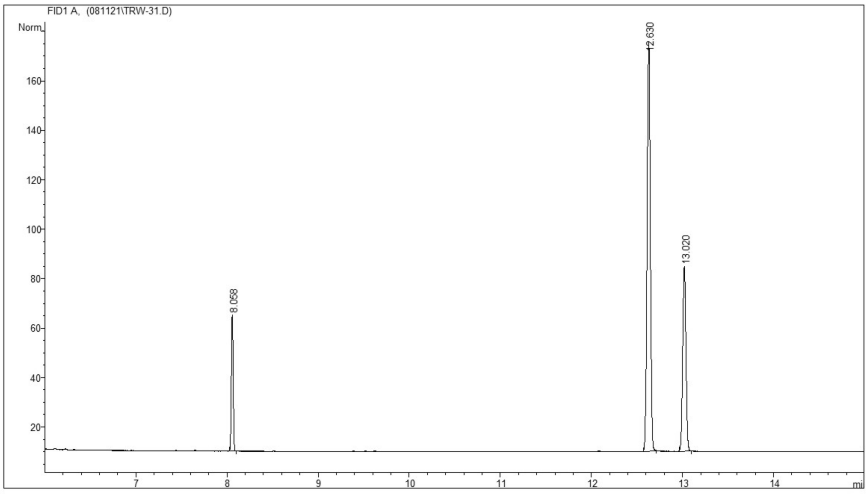
Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 µl
- temperatura 200 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 900 µl.

Parametry detektora FID:

- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 250 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 15 ml/min.

W przypadku zastosowania do oznaczania detektora FID należy pamiętać o sprawdzeniu, czy w badanym powietrzu nie występują inne związki organiczne o takich samych czasach retencji jak 1-etylo-2-pirolidon (ryc. 3).



Rycina 3. Chromatogram (GC-FID) roztworu wzorcowego, gdzie pik o czasie retencji t_R: 8,058 min – 1,1,2-trichloroetan (standard wewnętrzny); 12,630 min – 1-metylo-2-pirolidon; 13,020 min – 1-etylo-2-pirolidon
Figure 3. Chromatogram (GC-FID) of standard solution, where peak retention time t_R: 8.058 min – 1,1,2-trichloroethan (internal standard); 12.630 min – 1-methyl-2-pyrrolidone; 13.020 min – 1-ethyl-2-pyrrolidone

Zaproponowana metodyka z zastosowaniem GC-MS jest specyficzna dla 1-etylo-2-pirolidonu wobec: 1-metylo-2-pirolidonu, dichlorometanu i 1,1,2-trichloroetanu (ryc. 1). Dodatkowo zastosowanie spektrometru mas pozwala na identyfikację substancji na podstawie charakterystycznego widma mas (ryc. 2) w mieszaninie innych substancji.

Pobieranie próbek powietrza

W celu określenia współczynnika desorpcji badaną substancję naniesiono na węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego (Coconut Shell Charcoal) i eluowano przy użyciu 1 ml dichlorometanu.

Do badań przygotowano rurki sorpcyjne składające się w I sekcji z 100 mg, zaś w II sekcji 50 mg sorbentu. Z badań przeprowadzonych na trzech poziomach stężeń (15,0; 80,0 i 160,0 µg/ml) wynika, że zastosowany układ zapewnia dobry odzysk pochłoniętego NEP. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 0,999. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

W kolejnym etapie badania wyznaczono maksymalną objętość próbki powietrza, jaką można pobrać bez straty analitu. W tym celu przez standardowe rurki zawierające w I sekcji 100 mg, a w II sekcji 50 mg węgla aktywnego z łupin orzecha kokosowego, na które naniesiono (do I sekcji) 160,0 µg NEP, przepuszczono znane objętości powietrza. Oznaczano zawartość NEP w I sekcji sorbentu i obliczano odzysk NEP po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 1. Wyznaczanie współczynnika desorpcji 1-etylo-2-pirolidonu (NEP) z węgla z zastosowaniem dichlorometanu
Table 1. Determination of coefficient of 1-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) desorption from carbon with a dichloromethane

Badane parametry / Numer serii		Pole powierzchni pików NEP w roztworach o następującej zawartości w próbce, µg			Średnia
		15	80	160	
Roztwory badane	I	9 371	45 781	88 726	
	II	9 344	44 651	89 704	
	III	9 341	44 898	89 037	
Średnia		9 352	45 110	89 156	
Odchylenie standardowe, S		16	594	500	
Współczynnik zmienności, CV, %		0,18	1,32	0,56	0,68
Roztwory porównawcze	I	9 790	44 834	87 919	
	II	9 482	44 647	87 145	
	III	9 596	45 002	87 197	
Średnia		9 623	44 828	87 420	
Odchylenie standardowe, S		155	177	433	
Współczynnik zmienności, CV, %		1,62	0,40	0,50	0,84
Współczynnik desorpcji		0,972	1,006	1,020	0,999

Tabela 2. Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego 1-etylo-2-pirolidonu (NEP) z sorbentu
Table 2. Influence of the volume of the permeated air on the elution of the absorbed 1-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) from the sorbent

Badane parametry / Numer serii (160 µg NEP/próbkę)	Pole powierzchni pików NEP po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l				
	0	5	10	20	50
I	87 757	79 165	84 238	83 528	79 563
II	87 910	85 758	87 256	86 734	81 709
III	81 023	84 386	84 280	85 193	78 197
IV	87 342	83 553	85 297	82 178	85 076
V	88 169	84 880	80 418	86 832	82 561
VI	87 890	85 926	83 440	81 883	82 435
Średnia	86 682	83 945	84 155	84 391	81 590
Standardowe odchylenie, S	2 785	2 501	2 255	2 192	2 427
Współczynnik zmienności, CV, %	3,21	2,98	2,68	2,60	2,97
Odzysk, %	100,0	96,8	97,1	97,4	94,1

Pobranie 50 l próbki powietrza powoduje ponad 5% straty analitu. W omawianej metodyce analitycznej z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego i założonego zakresu oznaczania ilościowego proponuje się pobieranie do badań 10 l powietrza. Jednak pobranie dwukrotnie większej objętości powietrza niż założona nie powoduje wymywania substancji z sorbentu, a może poprawić oznaczalność metody w przypadku występowania niskich stężeń badanej substancji w środowisku pracy. Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z normą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 dotyczącą zasad pobierania próbek powietrza w środowisku pracy.

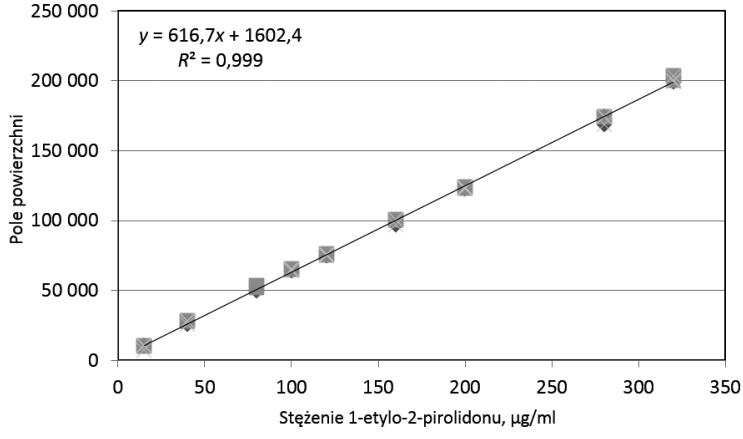
Badanie zakresu stosowania, liniowości i precyzji metody analitycznej

Biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 15,7 mg/m^3, i zakładając pobieranie próbki powietrza o objętości 10 l i desorpcję przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika, a także przyjmując dolną granicę oznaczania ilościowego na poziomie około 1/10 NDS, najniższe stężenie oznaczanego wzorca powinno wynosić 15,0 µg/ml. Zastosowanie wzorców o stężeniach w zakresie 15,0 ÷ 320,0 µg/ml pozwala objąć pełny zakres badanych stężeń w powietrzu (1/10 ÷ 2 NDS). W celu uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono dziewięć roztworów 1-etylo-2-pirolidonu w dichlorometanie. Stężenia NEP w tych roztworach wynosiły odpowiednio: 15,0; 40,0; 80,0; 100,0; 120,0; 160,0; 200,0; 280,0 i 320,0 µg/ml, co przy ww. założeniach odpowiada stężeniom w powietrzu w zakresie 1,5 ÷ 32,0 mg/m^3.

Wykonano trzy serie roztworów wzorcowych, które poddano analizie chromatograficznej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3 i na rycinie 4.

Tabela 3. Badanie liniowości metody oznaczania 1-etylo-2-pirolidonu (NEP)
Table 3. Linearity test of 1-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) determination method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików przy następujących stężeniach roztworów NEP, µg/ml								
	15	40	80	100	120	160	200	280	320
I	10 540	25 776	49 946	64 077	74 910	97 017	122 562	169 177	199 071
II	10 572	28 330	53 219	65 425	76 250	100 447	124 099	174 187	203 395
III	11 100	28 508	52 338	65 573	75 586	100 934	122 971	174 816	200 894
Średnia	10 737	27 538	51 834	65 025	75 582	99 466	123 210	172 727	201 120
Odchylenie standardowe, S	315	1 529	1 693	824	670	2 135	796	3 090	2 171
Współczynnik kalibracji	716	688	648	650	630	622	616	617	629
Współczynnik zmienności, CV, %	2,93	5,55	3,27	1,27	0,89	2,15	0,65	1,79	1,08
Średni współczynnik kalibracji	646								
Średnie odchylenie standardowe, S	1 469								
Średni współczynniki zmienności, CV, %	2,17								



Rycina 4. Krzywa kalibracyjna 1-etylo-2-pirolidonu w zakresie 15,0 ÷ 320,0 µg/ml
Figure 4. 1-Ethyl-2-pyrrolidone calibration curve in the range from 15.0 µg/ml to 320.0 µg/ml

Z uzyskanych danych (tab. 3, ryc. 4) wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia NEP mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności 2,17% świadczy o dobrej powtarzalności. Dolna granica badanego zakresu stężeń 15,0 µg/ml odpowiada stężeniu NEP w powietrzu 1,5 mg/m^3 (przy wyżej opisanych założeniach), czyli 1/10 proponowanej wartości NDS.

W celu oceny precyzji oznaczeń przygotowano po sześć roztworów wzorcowych NEP w dichlorometanie na trzech poziomach stężeń: 15,0; 80,0 i 160,0 µg/ml. Współczynniki zmienności dla każdego z poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 2,83; 3,49 i 0,79%, zaś średnia precyzja zakresu pomiarowego – 2,37%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość próbek w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym z łupin orzecha kokosowego w ilości: I sekcja 100 mg i II sekcja 50 mg, nanoszono (do I sekcji) roztwór NEP tak, aby jego zawartość w rurce wynosiła 160,0 µg. Rurki umieszczano w lodówce (temp. około +4 °C). Następnie analizowano je w określonych odstępach czasowych, tj. po 1, 2, 7, 14 i 21 dniach. Za każdym razem z próbkami postępowano analogicznie jak w przypadku sprawdzania współczynnika desorpcji i porównywano z roztworami o takim samym stężeniu (160 µg/ml) przygotowanymi w dniu wykonywania analizy.

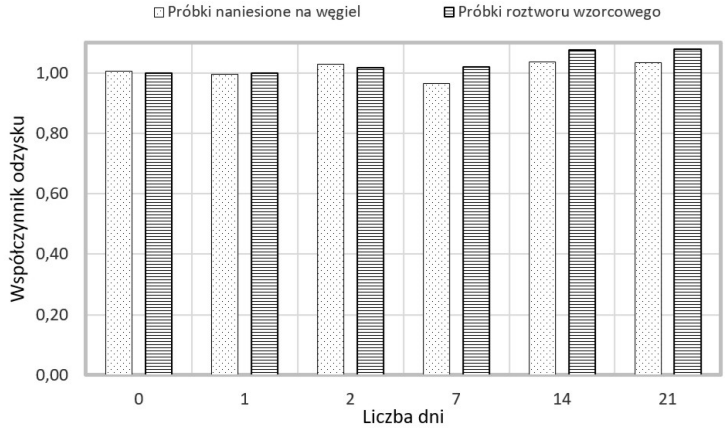
Dodatkowo zbadano trwałość podstawowego roztworu wzorcowego (o stężeniu 15 mg/ml) przechowywanego w lodówce (temp. około +4 °C). W tym celu w określonych odstępach czasu, analogicznie jak w przypadku badania trwałości na węglu, przygotowywano roztwory o stężeniu 160,0 µg/ml, rozcieńczając odpowiednio roztwór z chłodziarki. Wyniki analiz tak sporządzonych roztworów porównano z wynikami analiz roztworów o takim samym stężeniu przygotowywanymi na bieżąco.

Zarówno w przypadku badania trwałości próbek naniesionych na węgiel, jak i w roztworze porównywano współczynnik odzysku analitu w stosunku do roztworów o takim samym stężeniu (160 µg/ml) przygotowanych na bieżąco. Wyniki badań zestawiono na rycinie 5.

W przypadku próbek naniesionych na węgiel i przechowywanych w lodówce (+4 °C) współczynnik odzysku mieści się w zakresie od 1,00 (w 1. dniu) do 1,03 (w 21. dniu). Wyniki analiz podstawowego roztworu wzorcowego wyglądają podobnie – współczynnik odzysku w 1. dniu przechowywania wynosi 1,00, zaś w ostatnim – 1,08. Świadczy to o tym, że zarówno próbki powietrza pobrane na sorbent, jak i roztwór podstawowy o stężeniu 15 mg/ml, przechowywane w lodówce pozostają trwałe do 21 dni.

Tabela 4. Wyniki badania precyzji metody oznaczania 1-etylo-2-pirolidonu (NEP)
Table 4. Results of the precision study of 1-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) determination method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików NEP w roztworach o stężeniu, µg/ml		
	15	80	160
I	9 839	41 069	86 677
II	9 421	44 834	87 919
III	9 790	44 647	87 145
IV	9 482	45 002	87 197
V	9 596	44 377	86 695
VI	9 100	45 080	85 865
Średnia	9 538	44 168	86 916
Odchylenie standardowe, S	270	1 539	685
Współczynnik zmienności, CV, %	2,83	3,49	0,79
Średnia precyzja, średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego, %	2,37		



Rycina 5. Badanie trwałości próbek 1-etylo-2-pirolidonu i podstawowego roztworu wzorcowego 1-etylo-2-pirolidonu o stężeniu 15 mg/ml przechowywanych w lodówce (+4 °C)
Figure 5. Stability test of 1-ethyl-2-pyrrolidone samples and the standard solution of 1-ethyl-2-pyrrolidone at a concentration of 15 mg/ml stored in a refrigerator (+4 °C)

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analiz dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji 1-etylo-2-pirolidonu dla ślepych prób. Wyniki badań zebrano w tabeli 5.

Badanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobeckiego* (2004) i normie PN-EN 482. Obliczenia wykonano na podstawie pomiaru sygnałów tła o czasie retencji badanej substancji. Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 1,02 i 3,39 µg/ml.

Tabela 5. Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności 1-etylo-2-pirolidonu
Table 5. Determination of the detection and quantification limit of 1-ethyl-2-pyrrolidone

Wyznaczone parametry	Wartość sygnału prób ślepych (pola powierzchni pików), (n = 10)
	1989
	1533
	1359
	1541
	1535
	1330
	1306
	1587
	1587
	1278
Średnie pole powierzchni piku	1504
Odchylenie standardowe	209
Współczynnik zmienności, %	13,90
Współczynnik kierunkowy prostej wzorcowej	617
Granica wykrywalności, µg/ml	1,02
Granica oznaczalności, µg/ml	3,39

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne dla metody GC-MS:

- zakres pomiarowy 15,0 ÷ 320,0 µg/ml (1,5 ÷ 32,0 mg/m^3 dla próbki powietrza 10 l)
- granica wykrywalności 1,017 µg/ml
- granica oznaczalności 3,390 µg/ml
- współczynnik korelacji r = 0,9994
- niepewność rozszerzona metody 8,97%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania 1-etylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas lub detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia NEP w badanym zakresie stężeń (15,0 ÷ 320,0 µg/ml) mają charakter liniowy. Do pochłaniania par 1-etylo-2-pirolidonu z powietrza należy stosować węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego (Coconut Shell Charcoal), umieszczany w rurkach szklanych w ilości 100/50 mg. 1-Etylo-2-pirolidon jest desorbowany z węgla przy użyciu dichlorometanu, a współczynnik desorpcji wynosi 0,999. Pobrane na proponowany sorbent próbki powietrza przechowywane w lodówce zachowują trwałość przez 21 dni. Metoda w wersji przedstawionej w załączniku umożliwia oznaczanie 1-etylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 1,5 mg/m^3, czyli od około 1/10 proponowanej wartości NDS. Przedstawiona metoda umożliwia jednoczesne oznaczanie 1-etylo-2-pirolidonu i 1-metylo-2-pirolidonu w jednej próbce pobranej na stanowisku pracy.

Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla 1-etylo-2-pirolidonu wobec 1-metylo-2-pirolidonu i 1,1,2-trichloroetanu. Zastosowane do opracowania metody polarne kolumny: ZB-WAXplus o długości 60 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm lub ZB-WAX (60 m × × 0,32 mm × 0,5 µm) umożliwiają oddzielenie 1-etylo-2-pirolidonu od rozpuszczalników takich jak dichlorometan. Analiza z zastosowaniem spektometru mas zapewnia identyfikację badanej substancji w mieszaninie wieloskładnikowej.

PIŚMIENNICTWO

Dobecki M. (2004). Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wydanie trzecie poprawione. IMP, Łódź.

ECHA, European Chemicals Agency (2021). Registration dossier of 1-ethylpyrrolidin-2-one, https://echa.europa.eu/pl/registration-dossier/-/registered-dossier/13618 [dostęp: 20.10.2021].

Eide M.E. (1991). *N*-Methyl-2-pyrrolidinone. Method PV2043. OSHA.

GESTIS (2021). GESTIS Substance database. 1-Ethyl-2-pyrrolidinone, https://gestis-database.dguv.de/data?name=113251 [dostęp: 20.10.2021].

Hartwig A., MAK Commission (2016). *N*-Ethyl-2-pyrrolidone. MAK Value Documentation, 2014. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Vol. 1, No. 4, 2588–2609.

Hartwig A., MAK Commission (2017). *N*-Ethyl-2-pyrrolidone (vapour). MAK Value Documentation, 2016. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Vol. 2, No. 2, 357–368.

KHBU, Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes (2015). Stoffmonographie für N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP) und Human-Biomonitoring (HBM)-Werte für die Metaboliten 5-Hydroxy-NEP (5HNEP) und 2-Hydroxy-N-ethylsuccinimid (2-HESI) im Urin. Bundesgesundheitsbl. 58(9), 1041–1052.

Koslitz S., Meier S., Schindler B.K. i in. (2014). Biomonitoring of *N*-ethyl-2-pyrrolidone in automobile varnishers. Toxicol. Lett. 231(2), 142–146.

Molbase (2021). *N*-Ethyl-2-pyrrolidone. Synthesis route. [W:] Compound Encyclopedia, http://www.molbase.com/en/synthesis_2687-91-4-moldata-40835.html [dostęp: 20.10.2021].

Niepsuj A., Czerczak S. (2020). 1-Etylo-2-pirolidon. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [praca niepublikowana].

Pendergrass S.M. (1998). *N*-Methyl-2-pyrrolidinone. Method 1302. NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition.

PN-EN 482:2021-08 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężeń czynników chemicznych – Podstawowe wymogi dotyczące parametrów procedur.

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

PubChem (2021). 1-Ethyl-2-pyrrolidinone (compound), https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Ethyl-2-pyrrolidinone [dostęp: 20.10.2021].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 z dnia 31.12.2008 r. (Dz. Urz. WE L 353, 1–1355 z późn. zm.).

Schindler B.K., Koslitz S., Meier S. i in. (2012). Quantification of four major metabolites of embryotoxic *N*-methyl- and *N*-ethyl-2-pyrrolidone in human urine by cooled-injection gas chromatography and isotope dilution mass spectrometry. Anal. Chem. 84(8), 3787–3794.

Schmidtke H., Varsch R. i in. (wynalazcy), BASF SE (beneficjent), (2011). Process for continuously preparing *N*-ethyl-2-pyrrolidone (NEP). Patent USA nr 7.994.350 B2, 9 sierpnia 2011.

Ulrich N., Bury D., Koch H.M. i in. (2018). Metabolites of the alkyl pyrrolidone solvents NMP and NEP in 24-h urine samples of the German Environmental Specimen Bank from 1991 to 2014. Int. Arch. Occup. Environ. Health 91(8), 1073–1082.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1-ETYLO-2-PIROLIDONU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY Z ZASTOSOWANIEM CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń 1-etylo-2-pirolidonu (CAS: 2687-91-4) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-epidemiologicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji jak 1-etylo-2-pirolidon.

Najmniejsze stężenie 1-etylo-2-pirolidonu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisaną metodą GC-MS, wynosi 1,5 mg/m^3 powietrza.

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 zatrzymaniu par 1-etylo-2-pirolidonu na węglu aktywnym z łupin orzecha kokosowego, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe 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 toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się z użyciem rękawic gumowych i odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

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-Etylo-2-pirolidon

Stosować wg rozdziału 4.

5.2. Dichlorometan

Stosować wg rozdziału 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny do chromatografu stosować hel lub azot, do detektora FID stosować wodór i powietrze.

5.4. Roztwór wzorcowy 1-etylo-2-pirolidonu do badania desorpcji

Kolbę miarową o pojemności 1 ml wypełnić do połowy dichlorometanem wg punktu 5.2, zważyć, używając wagi wg punktu 6.8, następnie dodać około 15 mg 1-etylo-2-pirolidonu (15,1 µl wzorca) i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Zawartość kolby uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. Obliczyć stężenie 1-etylo-2-pirolidonu w roztworze.

Roztwór wzorcowy do badania desorpcji przechowywany w lodówce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 21 dni.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 1-etylo-2-pirolidonu

Kolbę miarową o pojemności 5 ml wypełnić do połowy dichlorometanem wg punktu 5.2, zważyć, używając wagi wg punktu 6.8, następnie dodać około 10 mg 1-etylo-2-pirolidonu (10,1 µl wzorca) i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Zawartość kolby uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. Obliczyć stężenie 1-etylo-2-pirolidonu w roztworze.

Roztwór ten można także sporządzić z roztworu wzorcowego do badnia desorpcji wg punktu 5.4 poprzez jego 7,5-krotne rozcieńczenie. W tym celu do kolby miarowej o pojemności 2 ml odmierzyć

267 µl roztworu wzorcowego do badania desorpcji wg punktu 5.4 i uzupełnić zawartość kolby do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. Stężenie 1-etylo-2-pirolidonu w roztworze obliczyć na podstawie rzeczywistego stężenia roztworu wzorcowego do badania desorpcji.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze

1-etylo-2-pirolidonu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziewięciu kolb miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5, w mikrolitrach: 7,5; 20,0; 40,0; 50,0; 60,0; 80,0; 100,0; 140,0; 160,0, następnie uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość 1-etylo-2-pirolidonu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 15,0; 40,0; 80,0; 100,0; 120,0; 160,0; 200,0; 280,0; 320,0, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom 1,5 ÷ 32,0 mg/m^3.

Roztwory wg punktu 5.5 i 5.6 są nietrwałe i należy je przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego o uziarnieniu 0,5 ÷ 1 mm (np. firmy Merck). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze 160 °C. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji wg rozdziału 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas lub z detektorem FID

Stosować chromatograf gazowy ze spektrometrem mas, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputerem. Dopuszcza się zastosowanie chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażonym w integrator elektroniczny lub komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby miarowe o pojemności 1, 2 i 5 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 1-etylo-2-pirolidonu od dichlorometanu oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. polarną kolumnę długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,5 µm.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować szklane mikrostrzykawki z igłą do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 10, 25, 50, 100, 250, 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować szczelnie zamykane naczynka o pojemności 2 ml.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane, długości około 60 mm, o średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu lub polichlorku winylu.

6.8. Waga

Stosować wagę analityczną umożliwiającą ważenie z dokładnością do 0,0002 g.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7 umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg sorbentu wg punktu 5.7, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu zamknąć rurkę zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu próbki powietrza należy stosować się do wymagań normy PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić 10 l (0,010 m^3) badanego powietrza ze strumieniem objętości do 10 l/h, po czym rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki, przechowywane w lodówce, zachowują trwałość do 21 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

Parametry pracy kolumny ZB-WAXplus:

a) temperatura programowana
- czas izotermy początkowej 1 min
- temperatura izotermy początkowej 40 °C
- szybkość przyrostu temperatury 25 °C/min
- izoterma końcowa 200 °C
- czas izotermy końcowej 4,6 min

b) ciśnienie
- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 35 cm/s
- gaz nośny hel.

Parametry dozownika typu S/SL:
- objętość dozowanej próby 1 µl
- temperatura 200 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 900 µl.

Parametry detektora MSD:
- temperatura linii transferowej 200 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan
- rejestrowane masy 10 ÷ 250 Th
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune".

Parametry detektora FID:
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 250 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 15 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub automatycznym dozownikiem wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczanie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości 1-etylo-2-pirolidonu wyrażoną w mg w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych odpowiadające im powierzchnie pików wg wskazań integratora.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 8 przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg rozdziału 7 do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Igły usunąć, a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min i co pewien czas wstrząsać ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg rozdziału 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora, obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość 1-etylo-2-pirolidonu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości 1-etylo-2-pirolidonu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5 wsypać po 100 mg sorbentu wg punktu 5.7 i dodać mikrostrzykawką po 10,0 µl roztworu wzorcowego do badania desorpcji wg punktu 5.4. Zawarta w tej

objętości ilość 1-etylo-2-pirolidonu odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości NDS. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2 i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg rozdziału 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu i 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10,0 µl roztworu wzorcowego do badania desorpcji wg punktu 5.4 do naczynek zawierających po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Współczynnik desorpcji 1-etylo-2-pirolidonu (d) obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia pików 1-etylo-2-pirolidonu z chromatogramów roztworu po desorpcji, wg wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasach retencji 1-etylo-2-pirolidonu z chromatogramów roztworu kontrolnego, wg wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia pików 1-etylo-2-pirolidonu z chromatogramów roztworów porównawczych, wg wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1-etylo-2-pirolidonu ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż ±5% tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1-etylo-2-pirolidonu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny wg wzoru:

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

w którym:

m_1 – masa 1-etylo-2-pirolidonu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa 1-etylo-2-pirolidonu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,

$\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona wg rozdziału 12.

Adres do korespondencji/Contact details:
mgr inż. ANNA PISARSKA
e-mail: anna.pisarska@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8
POLAND