

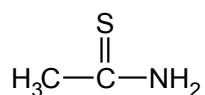
dr WIKTOR WESOŁOWSKI
mgr inż. MAŁGORZATA
KUCHARSKA
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Tioacetamid

– metoda oznaczania

Numer CAS: 62-55-5

C₂H₅NS



Słowa kluczowe: tioacetamid, substancje rakotwórcze, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Keywords: thioacetamide, cancerogenic substances, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń tioacetamidu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na zatrzymaniu aerozolu tioacetamidu na filtrze z włókna szklanego, eluacji acetonem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,01 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Tioacetamid (acetotioamid, etantioamid, amid kwasu tiooctowego, TAA) występuje w postaci bezbarwnych kryształów o charakterystycznym zapachu merkaptanów. Tioacetamid jest otrzymywany w reakcji octanu amonu i siarczku glinu. W przeszłości stosowany był jako fumigant zapobiegający gniciu pomarańczy, środek przyspieszający wulkanizację gumy oraz stabilizator oleju napędowego. Obecnie jest używany w analizie jakościowej jako źródło siarkowodoru.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne tioacetamidu:

- | | |
|-------------------------|--|
| – masa cząsteczkowa | 75,16 |
| – temperatura topnienia | 113 ÷ 114 °C |
| – reaktywność | rozpuszcza się w wodzie i w etanolu, słabo rozpuszcza się w eterze |

– klasyfikacja i oznakowanie

zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 199, poz. 1948) tioacetamid znajduje się w wykazie substancji niebezpiecznych i jest zaklasyfikowany jako: 1) substancja rakotwórcza kategorii 2. z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia R45, 2) substancja szkodliwa (Xn) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia, 3) substancja drażniąca (Xi) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia R36/38, 4) substancja niebezpieczna dla środowiska (bez przypisanego symbolu N) z przypisanymi zwrotami wskazującymi rodzaj zagrożenia R52-53.

Tioacetamid ma silne działanie hepatotoksyczne. Wyniki badań mutagenności i genotoksyczności tioacetamidu nie są jednoznaczne, jednakże przyjmuje się, że związek ten stwarza ryzyko uszkodzenia materiału genetycznego. Badania rakotwórczości TAA na zwierzętach również wskazują na jego działanie rakotwórcze. Związek podawany zwierzętom doświadczalnym w paszy może indukować nowotwory wątroby.

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zalicza tioacetamid do grupy 2B, czyli do czynników przypuszczalnie rakotwórczych dla człowieka. Eksperti Unii Europejskiej zaklasyfikowali tioacetamid do substancji rakotwórczych kategorii 2., tj. do substancji, które rozpatruje się jako rakotwórcze dla człowieka, ze zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia R45 – „może powodować raka”. Klasyfikacja zgodna z klasyfikacją UE obowiązuje również w Polsce zgodnie z przepisami ustawy z dnia 11 stycznia 2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych.

Nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia tioacetamidu w środowisku pracy w Polsce ani w innych państwach Wspólnoty Europejskiej.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń tioacetamidu w powietrzu na stanowiskach pracy. Najmniejsze stężenie tioacetamidu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie GS-MS, wynosi 0,01 mg/m³.

2. Norma powołana

Do stosowania niniejszej metody jest niezbędna podana metoda PN-Z-04008-7 „Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze

zmianami). Powołanie na normę PN ustanowioną przed 1994 r. oznacza odniesienie do jej treści aktualnej na koniec 1993 r.

3. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu aerozolu tioacetamidu na filtrze z włókna szklanego, eluacji acetonem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a., o ile nie zaznaczono inaczej.

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 w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Tioacetamid

Stosować według punktu 4.

5.2. Aceton

Stosować według punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować jako gaz nośny azot lub hel, a do detektora stosować wodór i powietrze, o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) tioacetamidu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 2 mg tioacetamidu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić acetonem według punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie tioacetamidu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany w zamrażalniku chłodziarki w szczelnie zamkniętej kolbie zachowuje trwałość przez co najmniej 30 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze tioacetamidu

W celu sporządzenia roztworów wzorcowych roboczych do siedmiu naczynek według punktu 6.5. odmierzyć w mikrolitrach następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.4.: 5; 10; 20; 50; 100; 200 i 500 μ l, następnie uzupełnić acetonem według punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartości tioacetamidu w mikrogramach w 1 ml tych roztworów wynoszą odpowiednio: 1; 2; 4; 10; 20; 40 i 100 μ g, co po pobraniu 100 l powietrza daje zakres oznaczania ilościowego od 0,01 do 1,0 mg/m^3 .

Roztwory przygotowane według punktu 5.5. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem mas, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu oraz bibliotekami wzorcowych widm masowych.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział tioacetamidu od acetonu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 10; 25; 50; 100; 250; 500 i 1000 μl .

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią z politetrafluoroetylenem, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące filtr z włókna szklanego według punktu 6.7. i 1 ml acetonu według punktu 5.2.

6.6. Pompa

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobranie powietrza w strefie oddychania pracownika ze stałym strumieniem objętości do 100 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Filtry z włókna szklanego

Stosować filtry z włókna szklanego typu GF/A firmy Whatman lub podobne.

6.8. Łaźnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7.

W miejscu pobierania próbki umieścić filtr z włókna szklanego w kasetce i połączyć z urządzeniem zasysającym. Następnie przepuścić 100 l (0,1 m³) badanego powietrza ze strumieniem objętości do 100 l/h, następnie filtr przenieść do zamykanych pojemników. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej 30 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki, aby uzyskać rozdział tioacetamidu od innych związków organicznych współwystępujących w badanym powietrzu.

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

a) parametry pracy kolumny HP-PONA:

- temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 4 min
 - temperatura izotermi początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 250 °C
 - czas izotermi końcowej 16 min
- ciśnienie w tybie stałego przepływu (159,0 kPa w temp. izotermi początkowej) 24 cm/s,

b) parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej próby 1 µl
- temperatura 260 °C
- podział próbki (*split*) 10: 1
- pojemność dozownika 900 µl,

c) parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 250 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- rejestrowane masy w trybie SIM 42; 59; 60 i 75
- napięcie powielacza jonów w trybie SIM 1882 V.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika należy wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.5. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według 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 tioacetamidu w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików według wskazań integratora. Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza według punktu 7. należy przenieść filtr do naczynek według 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 acetonu według punktu 5.2. Igły usunąć, a szczelnie zamknięte

naczynka umieścić na 30 min w łaźni ultradźwiękowej. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 9. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość tioacetamidu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć.

11. Wyznaczanie współczynnika ekstrakcji

Na pięć filtrów z włókna szklanego nanieść mikrostrzykawką 50 µl roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość tioacetamidu odpowiada ilości w 100-litrowej próbce powietrza o stężeniu 0,1 mg/m³. Filtry po odparowaniu rozpuszczalnika przenieść do naczynek według 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 acetonu według punktu 5.2. Następnie tak postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 10. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą filtr z włókna szklanego według punktu 6.7. i 1 ml acetonu według punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 50 µl roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.4. do naczynek zawierających po 1 ml acetonu według punktu 5.2. Współczynnik ekstrakcji tioacetamidu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików tioacetamidu z chromatogramów roztworu po ekstrakcji, według wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji tioacetamidu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia pików tioacetamidu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika ekstrakcji tioacetamidu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

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

$$X = \frac{m}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m – masa tioacetamidu w roztworze odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
 V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr z włókna szklanego, w metrach sześciennych,
 \bar{d} – średnia wartość współczynnika ekstrakcji oznaczona według punktu 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując zestaw pomiarowy składający się z chromatografu gazowego Agilent 6890 z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w niepolarną kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

– granica wykrywalności, X_{gw}	0,124 $\mu\text{g/ml}$
– granica oznaczania ilościowego, X_{ozn}	0,41 $\mu\text{g/ml}$
– współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r	0,999
– całkowita precyzja badania, V_c	5,63%
– niepewność całkowita metody	19,14%.

WIKTOR WESOŁOWSKI, MAŁGORZATA KUCHARSKA

Thioacetamide – determination method

Abstract

Air samples are collected by drawing a know volume of air through glass microfibre filters. Samples are extracted with acetone by means of an ultrasonic bath. The obtained extracts are analyzed with gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS).

The determination limit of the method is 0.01 mg/m^3 .