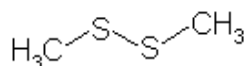


mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Disiarczek dimetylu – metoda oznaczania



Numer CAS: 624-92-0

Słowa kluczowe: disiarczek dimetylu, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: dimethyl disulfide, determination method, workplace air, gas chromatographic method.

Metoda polega na adsorpcji par disiarczku dimetylu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,3 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Disiarczek dimetylu (DMDS) jest cieczą o nieprzyjemnym, typowym dla merkaptanów zapachu. Rozpuszcza się w 95-procentowym etanolu, acetonie i DMSO, a nie rozpuszcza się w wodzie. Disiarczek dimetylu występuje w przyrodzie jako związek naturalny. W niektórych grzybach jest uwalniany z metioniny w wyniku procesu dysymilacji. Występuje w organizmach bakteryjnych – może tworzyć się w niewłaściwie przechowywanych rybach, znajduje się w gnijącej żywności, znaleziono go również w glebie, osadach dennych i roślinach. Wskutek parowania DMDS jest obecny także w powietrzu atmosferycznym, gdzie jest rozkładany fotochemicznie, tworząc z wolnymi rodnikami hydroksylowymi ditlenek siarki (SO₂), formaldehyd (HCHO) oraz tioazotyn metylu (CH₃SNO).

Disiarczek dimetylu nie jest umieszczony w wykazie substancji niebezpiecznych, chociaż można zaliczyć go do substancji szkodliwych o stosunkowo słabym działaniu miejscowo drażniącym na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych oraz skórę.

Disiarczek dimetylu jest stosowany w budownictwie jako dodatek do pierwszej warstwy tynku, tzw. obrzutki oraz w przemysłach: papierniczym, włókienniczym (do produkcji krochmalu), petrochemicznym oraz metalurgicznym. Narażenie zawodowe na disiarczek dimetylu dotyczy osób zatrudnionych przy jego produkcji, a także przy produkcji Scotch whisky, gdzie uwalnia się podczas destylacji metionalu.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) disiarczku dimetylu nie zostały w Polsce dotychczas ustalone. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował dla disiarczku dimetylu wartość NDS wynoszącą $2,5 \text{ mg/m}^3$ i wartość NDSCh – 5 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości disiarczku dimetylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Najmniejsze stężenie disiarczku dimetylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,3 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par disiarczku dimetylu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować 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. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać uprawnionym instytucjom do utylizacji.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Disiarczek dimetylu

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Dichlorometan

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml należy odmierzyć 15 μ l (około 16 mg) disiarczku dimetylu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski dichlorometanem i dokładnie wymieszać. Stężenie disiarczku dimetylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 1,6 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 i 3 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć zawartość disiarczku dimetylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

5.6. Roztwór wzorcowy do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 5 ml odmierzyć 140 μ l (około 150 mg) disiarczku dimetylu wg punktu 5.1., kolbę zważyć ponownie i uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.2., a następnie dokładnie wymieszać. Stężenie disiarczku dimetylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 30 mg/ml. Obliczyć zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.4., 5.5. i 5.6. przechowywane w chłodziarce są trwałe przez trzy dni.

5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny do chromatografii o uziarnieniu $0,7 \div 1,0$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze około 150 °C. Stosowany węgiel nie powinien zawierać zanieczyszczeń przeszkadzających w oznaczaniu.

5.8. Włókno szklane

Włókno szklane należy przed użyciem pociąć na kawałki o długości 0,5 cm, a następnie przemyć dwiema porcjami etanolu i pozostawić do wyschnięcia. Tak przygotowane włókno szklane należy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową umożliwiającą dzielenie próbek.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział disiarczku dimetylu od dichlorometanu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowaną żywicą metylosilikonową o grubości filmu 0,25 μ m.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 1; 10; 50; 250; 500; 2500 i 5000 μ l.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 8.

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem, przygotowane wg rozdziału 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichlorku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurek szklanych wg punktu 6.6. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.7. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg węgla, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegródkami z włókna szklanego wg punktu 5.8. Rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami natychmiast po napełnieniu.

Dopuszcza się stosowanie równoważnych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002. W miejscu pobierania próbek przez filtr umieszczony w oprawce połączony z rurką pochłaniającą wg rozdziału 7. należy przepuścić 60 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 20 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe trzy dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział disiarczku dimetylu od dichlorometanu oraz substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 50 °C/4 min
 - przyrost temperatury 15 °C/min
 - temperatura końcowa 125 °C/1 min
- temperatura dozownika 200 °C
- temperatura detektora 220 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- dzielnik próbki 10 :1.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość disiarczku dimetylu 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.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 1 µl roztworu z każdej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg rozdziału 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików disiarczku dimetylu 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 disiarczku dimetylu w roztworze z każdej warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. dodać węgiel aktywny wg punktu 5.7. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. po 100 mg. Następnie dodać po 5 µl roztworu wzorcowego do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.6. mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 60 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji, co najmniej w trzech roztworach porównawczych, które przygotowuje się przez dodanie mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 5 µl roztworu wzorcowego do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.6. do 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg rozdziału 11.

Współczynnik desorpcji dla disiarczku dimetylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików disiarczku dimetylu na chromatogramach roztworów po desorpcji

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji disiarczku dimetylu na chromatogramach roztworu kontrolnego

P_p – średnia powierzchnia pików disiarczku dimetylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla disiarczku dimetylu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia disiarczku dimetylu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

m_1 – masa disiarczku dimetylu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach

m_2 – masa disiarczku dimetylu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach

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

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

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model 6890 z kolumną kapilarną HP-1.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności: 0,005 µg/ml
- granica oznaczania ilościowego: 0,016 µg/ml
- współczynnik korelacji: 1
- całkowita precyzja badania: 5,69%
- niepewność całkowita metody: 12,07 %.

JOANNA KOWALSKA

Dimethyl disulfide – determination method

A b s t r a c t

The determination method is based on the adsorption of dimethyl disulfide vapours on activated charcoal (100/50 mg sections), desorption with dichloromethane and a gas chromatographic with flame ionization detection (GC-FID) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.3 mg/m³.