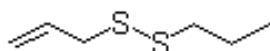


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Disulfid allilowo-propylowy

– metoda oznaczania

Numer CAS: 2179-59-1



Słowa kluczowe: disulfid allilowo-propylowy, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: allyl propyl disulfide, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par disulfidu allilowo-propylowego na węglu aktywnym, desorpcji roztworem acetonu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 1,2 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Disulfid allilowo-propylowy jest jasnożółtą oleistą cieczą o zapachu cebuli stosowaną jako syntetyczny zapach i dodatek do żywności.

Na disulfid allilowo-propylowy są narażone osoby pracujące przy uprawie cebuli i czosnku, a także osoby zatrudnione w przemyśle spożywczym, szczególnie tam, gdzie jest używany czosnek, szczypior czy cebula w dużych ilościach, zwłaszcza przy obsłudze maszyn do ich rozdrabniania.

Głównymi drogami narażenia na disulfid allilowo-propylowy w warunkach pracy zawodowej są układ oddechowy i skóra. Pary disulfidu allilowo-propylowego działają drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę. Objawami szkodliwego działania disulfidu allilowo-propylowego są: łzawienie, bóle głowy, nudności i wymioty.

Disulfid allilowo-propylowy nie jest umieszczony w wykazie substancji niebezpiecznych.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833, zm. DzU 2005, nr 212, poz. 1769) dla disulfidu allilowo-propylowego wynoszą – wartość NDS 12 mg/m³ i wartość NDSC 18 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

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

Najmniejsze stężenie disulfidu allilowo-propylowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $1,2 \text{ mg/m}^3$.

2. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par disulfidu allilowo-propylowego na węglu aktywnym, desorpcji roztworem acetonu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

3. Wytyczne ogólne

3.1. Czystość odczynników

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

3.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

3.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

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.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

4.1. Disulfid allilowo-propylowy

Stosować disulfid allilowo-propylowy wg punktu 3.1.

4.2. Mieszanina disiarczku węgla i acetonu w stosunku objętościowym 98 + 2

Stosować mieszaninę disiarczku węgla i acetonu wg punktu 3.1.

4.3. Disulfid diallilu

Stosować disulfid diallilu wg punktu 3.1.

4.4. Disulfid dipropylu

Stosować disulfid dipropylu punktu wg punktu 3.1.

4.5. Roztwór wzorcowy podstawowy disulfidu allilowo-propylowego

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml dodać $14,4 \text{ mg}$ disulfidu allilowo-propylowego wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie disulfidu allilowo-propylowego w tak przygotowanym roztworze wynosi $1,44 \text{ mg/ml}$.

4.6. Roztwory wzorcowe robocze disulfidu allilowo-propylowego

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: $0,1$; $0,125$; $0,25$; $0,5$; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.5., uzupełnić do kreski rozpusz-

czalnikami wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość disulfidu allilowo-propyloвого w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio w miligramach: 0,0144; 0,018; 0,036; 0,072; 0,144 i 0,288.

4.7. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml dodać 288 mg disulfidu allilowo-propyloвого wg punktu 4.1., następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 28,8 mg/ml.

Roztwory przygotowane wg punktów: 4.5, 4.6 i 4.7 przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 7 dni.

4.8. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

5.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział disulfidu allilowo-propyloвого od acetonu, disiarczku węgla, disulfidu diallilu, disulfidu dipropylu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną z usiecianą żywicą metylosilikonową, o długości 100 m, o średnicy wewnętrznej 0,32 mm i o grubości filmu 0,25 μm .

5.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności od 10 ÷ 2500 μl .

5.4. Naczynka do desorpcji

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

5.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

5.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg; rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym). Każdą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z zasadami podanymi w punkcie 10., ustalając współczynnik desorpcji dla disulfidu allilowo-propyloвого.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 6 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez sześć dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział disulfidu allilowo-propyloвого od disiarczku węgla, acetonu, disulfidu diallilu i disulfidu dipropylu oraz innych substancji występujących w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 5.2. optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 45 °C przez 3 min
 - przyrost temperatury 20 °C/min do 200 °C
 - temperatura końcowa 200 °C przez 7 min
- temperatura dozownika 220 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości helu przez kolumnę 1,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 20 :1.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 5.3., po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 4.6. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia mikrostrzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzanym 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 disulfidu allilowo-propyloвого 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.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać po 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotnie pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików disulfidu allilowo-propyloвого 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 disulfidu allilowo-propyloвого w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 5.4. umieścić węgiel aktywny wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. po 100 mg. Następnie dodać po 5 μ l roztworu do desorpcji wg punktu 4.7. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Jednocześnie wykonać oznaczenie badanej substancji w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. po 5 μ l roztworu do desorpcji wg punktu 4.7. Oznaczanie badanej substancji wykonać w sposób podany w punkcie 9.

Współczynnik desorpcji dla disulfidu allilowo-propylowego (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików disulfidu allilowo-propylowego na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji disulfidu allilowo-propylowego na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików disulfidu allilowo-propylowego na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla disulfidu allilowo-propylowego (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

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

11. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie disulfidu allilowo-propylowego (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 disulfidu allilowo-propylowego w roztworze z nadłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa disulfidu allilowo-propylowego w roztworze z nadkrótszej warstwy węgla aktywnego 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 10.

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-1 o długości 100 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowaną żywicą metylosilikonową, o grubości filmu 0,25 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań, uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 0,0144 ÷ 0,288 mg/ml (1,2 ÷ 24 mg/m³ dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności, x_{gw} : 1,54 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 5,15 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji, R : 1
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,27%
- niepewność całkowita: 13,75%.

ANNA JEŻEWSKA

Allyl propyl disulfide – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of allyl propyl disulfide vapours on active charcoal and desorption with 1 mL of solvent mixture (carbon disulfide, acetone). The obtained solution is analyzed by gas chromatographic (GC-FID).

The determination limit of the method is 1.2 mg/m³.