

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 190035

⑳ Numer zgłoszenia: 327981

㉑ Data zgłoszenia: 13.08.1998

⑬ B1

⑤① IntCl⁷
G01N 31/22

CZYTELNI
OGÓLNA

⑤④ **Rurka probiercza do pochłaniania nitrozoamin z powietrza**

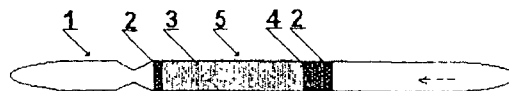
④③ Zgłoszenie ogłoszono:
14.02.2000 BUP 03/00

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2005 WUP 10/05

⑦③ Uprawniony z patentu:
Centralny Instytut Ochrony Pracy,
Warszawa, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Wojciech Domański, Warszawa, PL
Zbigniew Makles, Warszawa, PL

⑤⑦ Rurka probiercza do pochłaniania nitrozoamin z powietrza zawierająca sorbent o rozwiniętej powierzchni oraz kwas L-askorbinowy, **znamienna tym**, że stosuje się sorbent o granulacji 0,2-0,8 mm np. żel krzemionkowy z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym w ilości 4-12% wagowych suchej masy sorbentu, przy czym od strony wlotu pobieranego powietrza znajduje się warstwa osuszająca stanowiąca 8-12% ogólnej masy spreparowanego sorbentu zawierająca 10-20% substancji osuszającej np. bezwodnego siarczanu (VI) sodu.



PL 190035 B1

Rurka probiercza do pochłaniania nitrozoamin z powietrza

Zastrzeżenie patentowe

Rurka probiercza do pochłaniania nitrozoamin z powietrza zawierająca sorbent o rozwiniętej powierzchni oraz kwas L-askorbinowy, **znamienna tym**, że stosuje się sorbent o granulacji 0,2-0,8 mm np. żel krzemionkowy z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym w ilości 4-12% wagowych suchej masy sorbentu, przy czym od strony wlotu pobieranego powietrza znajduje się warstwa osuszająca stanowiąca 8-12% ogólnej masy spreparowanego sorbentu zawierająca 10-20% substancji osuszającej np. bezwodnego siarczanu (VI) sodu.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest rurka probiercza do pochłaniania nitrozoamin z powietrza zawierająca sorbent o rozwiniętej powierzchni oraz kwas L-askorbinowy, stosowana przy oznaczaniu toksycznych, rakotwórczych nitrozoamin. Zapobiega ona zawyżaniu wyników analiz tych związków przez wyeliminowanie tworzenia się wtórnych nitrozoamin z obecnych w atmosferze tlenków azotu i amin. Szczególne zastosowanie rurka probiercza znajduje podczas pobierania próbek powietrza do analizy na stanowiskach pracy, na których występują nitrozoaminy, m. in. w przemyśle gumowym, garbarskim, farmaceutycznym, chemicznym, metalowym, spożywczym i in. Wiadomym jest, że usunięcie prekursorów reakcji nitrozowania zapobiega powstawaniu wtórnych nitrozoamin. Osiąga się to poprzez przesysanie badanego powietrza przez rurki zawierające sorbent z kwasem L-askorbinowym.

Do pobierania próbek powietrza z nitrozoaminami znane jest zastosowanie sorbentu będącego mieszaniną żelu krzemowego i krzemianu magnezu oraz kwasu amidosulfonowego będącego inhibitorem reakcji nitrozowania amin tlenkami azotu. Wspomniane sorbenty umieszczane były w rurkach wykonanych ze szkła, nierdzewnej stali lub teflonu. Do pobierania próbek powietrza do analiz na obecność nitrozodimetyloaminy i nitrozodietylaminy stosowano również mieszaninę tlenku magnezu i krzemionki na którą nastrzykiwano przed pobieraniem próbki powietrza roztwór tokoferolu w dichlorometanie.

W innym sposobie pobierano próbki powietrza zanieczyszczone nitrozomorfoliną przesysając powietrze przez układ dwu rurek. Pierwsza rurka zawierała mieszaninę tlenku magnezu i krzemionki, druga nośnik wykonany z tworzywa sztucznego. Sorbenty w obu rurkach tuż przed pobraniem próbki powietrza zwilżano roztworem kwasu L-askorbinowego. Ponadto znane jest pobieranie próbek powietrza do badań na obecność nitrozoamin na sorbenty, którymi mogą być np. węgiel aktywowany, tlenek glinu aktywowany, żel krzemowy itp. z nakraplanymi na nie związkami redukującymi lub wiążącymi tlenki azotu. Ze wszystkich sorbentów zatrzymane związki, w tym nitrozoaminy, eluuje się rozpuszczalnikami organicznymi, lub ich mieszaninami - eterem etylowym, dichlorometanem, metanolem i poddaje analizie chromatograficznej.

Stosowane metody zwilżania sorbentu roztworem inhibitora w rozpuszczalniku organicznym nie zapewniają równomiernego rozłożenia inhibitora reakcji nitrozowania co w rezultacie nie daje całkowitej pewności, że niepożądana reakcja między tlenkami azotu i aminami nie zachodzi.

Do pobierania próbek powietrza do analizy na zawartość nitrozoamin, zastosowano rurkę probierczą według wynalazku. Analizowane powietrze przesysa się przez rurkę probierczą zawierającą warstwę sorbentu o granulacji 0,2-0,8 mm np. żelu krzemionkowego z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym w ilości 4-12% wagowych suchej masy sorbentu. Od strony wlotu badanego powietrza znajduje się warstwa osuszająca stanowiąca 8-12% ogólnej masy spreparowanego sorbentu zawierająca 10-20% substancji osuszającej

np. bezwodnego siarczanu (VI) sodu. Taki układ warstw sorpcyjnych zapewnia całkowite przeciwdziałanie reakcji nitrozowania. Zaadsorbowane zanieczyszczenia eluuje się metanolem lub mieszaniną metanolu i dichlorometanu, który następnie poddaje się analizie chromatograficznej.

P r z y k ł a d: Budowę rurki probierczej przedstawiono schematycznie na rysunku. Rurka probiercza 1 do pochłaniania nitrozoamin z powietrza składa się z cylindra szklanego długości 100 mm i średnicy wewnętrznej 5 mm z przewężeniem około 1 mm, do której kolejno wkłada się tamponik z waty szklanej silanizowanej 2, nasypuje 300 mg warstwę żelu krzemowego z naniesionym równomiernie kwas L-askorbinowego 3 oraz 30 mg mieszaniny sorbentu na który naniesiono równomiernie kwas L-askorbinowy, miesza się z bezwodnym siarczanem (VI) sodu 4 i zamyka tamponem z waty szklanej silanizowanej 2. Tak przygotowaną rurkę zatapia się lub zamyka koreczkiem z gumy silikonowej. Wypełnienie rurki chronione jest przed działaniem światła słonecznego folią aluminiową lub warstwą ciemnego lakieru 5. Sorbent z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym stanowiący główną warstwę zatrzymującą nitrozoaminy przygotowuje się, według wynalazku, zalewając 9,5 g odpowiednio spreparowanego żelu krzemionkowego o granulacji 0,20-0,40 mm wysuszonego przez 2 godziny w temperaturze 240°C, 100 cm³ roztworu kwasu L-askorbinowego w alkoholu metanolowym o stężeniu 0,5 g kwasu na 100 cm³ rozpuszczalnika. Żel krzemionkowy pozostawia się w naczyniu na przeciąg 24 godzin mieszając co jakiś czas, po czym metanol odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem a otrzymany sorbent z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym przechowuje w szczelnie zamkniętym ciemnym naczyniu szklanym, wykorzystując go do napełniania rurek probierczych. Warstwę osuszająco-sorpcyjną przygotowuje się przez zmieszanie sorbentu z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym z bezwodnym siarczanem (VI) sodu [lub siarczanem (VI) sodu uprzednio wyprażonym w temperaturze 200°C] w stosunku 9:1. Tak przygotowaną mieszaninę sorpcyjno-osuszającą przechowuje się w szczelnie zamkniętym ciemnym naczyniu szklanym i można wykorzystywać do napełniania rurek probierczych.

Badania stopnia odzysku N-nitrozoamin z przygotowanego sorbentu z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym wykonano nanosząc na rurkę probierczą po 50 µl mieszaniny nitrozoamin (nitrozodimetyloaminy, nitrozodietyloaminy, nitrozometyloetyloaminy, nitrozodipropyloaminy, nitrozodibutyloaminy, nitrozopiperidyny, nitrozopirydyny, nitrozomorfoliny) o stężeniu 10 µg/ml, a następnie w odstępach dwudniowych badano stopień odzysku tych połączeń. Wahał się on w granicach 85-99,5%, w zależności od nitrozoaminy i był niezmienny w przeciągu 20 dni od momentu sporządzenia badanej próbki.

Ocenę działania sorbentu z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym jako inhibitora tworzenia się nitrozoamin z ich prekursorów przeprowadzono dwoma sposobami: W pierwszym - przez porównanie działania sorbentu wg wynalazku z rurkami zawierającymi jako inhibitor reakcji kwas amidosulfonowy przez które przesysano jednocześnie powietrze ze stanowiska wulkanizacji gumy. Z przeprowadzonych porównawczych analiz pochłaniaczy za wynik pozytywny przyjęto brak pików nitrozoamin lub ich występowanie w obydwu typach rurek. Otrzymane wyniki potwierdziły dobre działanie inhibitora tj. sorbentu z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym, który zachowywał się identycznie, jak pochłaniacz N-nitrozoamin. W drugim sposobie na sorbent z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym wprowadzono znaną ilość morfoliny i przepuszczono przez niego 60 dm³ powietrza zawierającego około 6 mg/dm³ tlenku azotu w litrze mieszaniny powietrznej. Otrzymane eluaty zateżano w aparacie Kuderna-Denisha i analizowano chromatograficznie z użyciem detektora AFID i MSD. Nie stwierdzono obecności nitrozomorfoliny na chromatogramach i spektrogramach, co potwierdza pełną przydatność otrzymanego sorbentu z naniesionym równomiernie kwasem L-askorbinowym do neutralizacji tlenków azotu, a tym samym pełne zabezpieczenie próbek powietrza zawierającego nitrozoaminy od dodatkowych, wtórnych nitrozoamin mogących tworzyć się z ich prekursorów - tlenków azotu i amin.

Adsorbery zachowują swoje parametry sorpcyjne i inhibitujące w czasie 100 i więcej dni od chwili sporządzenia.

