



1-Metylo-2-pirolidon

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej¹

1-Methyl-2-pyrrolidone

Determination in workplace air with gas chromatography

dr MAŁGORZATA KUCHARSKA

<https://orcid.org/0000-0001-6885-123x>

e-mail: malgorzata.kucharska@imp.lodz.pl

mgr JAKUB SMUGA

mgr inż. ANNA PISARSKA

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 872-50-4

Streszczenie

1-Metylo-2-pirolidon (NMP) jest higroskopijną cieczą o lekko aminowym (rybnym) zapachu, pochodną γ -laktamu. NMP znalazł zastosowanie w przemyśle chemicznym jako polarny rozpuszczalnik do ekstrakcji, do mycia i odłuszczenia części metalowych, do usuwania pozostałości żywic z części elektronicznych oraz starych powłok malarskich. Główną drogą narażenia na NMP w środowisku pracy jest droga inhalacyjna oraz kontakt przez skórę. Celem prac badawczych było opracowanie i walidacja metody oznaczania 1-metylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy. Opracowana metoda oznaczania NMP 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 μ m). Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń 40,0 ÷ 800,0 μ g/ml, co odpowiada zakresowi 4,0 ÷ 80,0 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 10 l. Opracowana metoda analityczna umożliwia oznaczanie 1-metylo-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-metylo-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-metylo-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-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) is a hygroscopic liquid with a slightly amine (fishy) odor, a derivative of γ -lactam. NMP has been used in the chemical industry as a polar solvent for extraction, washing and degreasing metal parts, removing residual resins from electronic parts, removing old paint coatings. The main route of exposure to NMP in workplace air is the inhalation route and skin contact. The aim of this study was to develop and validate a method for determining 1-methyl-2-pyrrolidone in workplace air. The developed method of NMP determination consists in adsorption of vapors of this substance on coconut shell charcoal, extraction with a dichloromethane and chromatographic analysis of the solution obtained in this way. The study was performed with 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 40.0–800.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$, which corresponds to the range of 4.0–80.0 mg/m^3 for a 10-L air sample. The analytical method described in this paper makes it possible to determine 1-methyl-2-pyrrolidone in workplace air in the presence of comorbid substances. The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedure for determining chemical agents listed in Standard No. PN-EN 482. The developed method for determining 1-methyl-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-methyl-2-pyrrolidone, analytical method, air at workplaces, gas chromatographic method with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

1-Metylo-2-pirolidon (NMP) jest higroskopijną cieczą o lekko aminowym (rybnym) zapachu, pochodną γ -laktamu (ECHA 2019; PubChem 2020). Jest on otrzymywany w wyniku wysokociśnieniowej reakcji γ -butyrolaktonu z metyloaminą z wydajnością ponad 97% (Harreus i in. 2011; Lewis 2007).

NMP znalazł zastosowanie w przemyśle chemicznym jako polarny rozpuszczalnik do ekstrakcji, do mycia i odłuszczenia części metalowych, do usuwania pozostałości żywic z części elektronicznych oraz starych powłok malarskich. Jest on również używany przy produkcji farb i lakierów oraz środków farmaceutycznych i ochrony roślin (ECHA 2019; Tworzywa 2021).

Główną drogą narażenia na NMP w środowisku pracy jest droga inhalacyjna oraz kontakt przez skórę. U pracowników zakładów przemysłu mikroelektronicznego i elektronicznego narażonych na NMP odnotowano podrażnienia oczu i bóle głowy (Beaulieu, Schmerber 1991). W wyniku kontaktu NMP ze skórą osób zatrudnionych przy produkcji obwodów drukowanych lub przy usuwaniu powłok malarskich stwierdzono podrażnienia skóry, kontaktowe zapalenie skóry i inne objawy skórne, takie jak zaczerwienienie, obrzęk i zgrubienie skóry oraz pęcherze na skórze (Åkesson, Jönsson 2000; Leira i in. 1992).

Wyniki badania działania inhalacyjnego przeprowadzonego na ochotnikach narażanych na

NMP w różnych warunkach i na różne stężenia skłoniły autorów eksperymentu do stwierdzenia, że NMP jest substancją o wyczuwalnym zapachu, ale bez działania drażniącego nawet podczas narażenia na wysokie (160 mg/m^3) chwilowe stężenia tego związku (van Thriel i in. 2007). Jednak według innych autorów u pracowników wykonujących przy użyciu NMP prace związane z ręcznym czyszczeniem mieszadeł, zaworów i narzędzi wystąpiły objawy niepożądane, takie jak podrażnienie oczu i błon śluzowych górnych dróg oddechowych oraz bóle głowy (Bader, van Thriel 2006).

1-Metylo-2-pirolidon znajduje się w wykazie zharmonizowanej klasyfikacji i oznakowania substancji stwarzających zagrożenie w załączniku VI do rozporządzenia 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 dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 z dnia 31.12.2008 r. (Rozporządzenie WE nr 1272/2008). Ze względu na zagrożenia dla zdrowia NMP jest zaklasyfikowany do następujących klas i kategorii zagrożenia:

- Repr. 1B, H360D – działanie szkodliwe na rozrodczość, może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki;

- Eye Irrit. 2, H319 – działanie drażniące na oczy, działa drażniąco na oczy;
- Skin Irrit. 2, H315 – działanie drażniące na skórę, działa drażniąco na skórę;
- STOT SE 3, H335 – działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował utrzymanie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 1-metylo-2-pirolidonu w powietrzu środowiska pracy na dotychczasowym poziomie 40 mg/m^3 , podobnie jak wartości chwilowej NDSCh ustanowionej ze względu na działanie drażniące substancji, wynoszącej 80 mg/m^3 (Soćko, Gromiec 2022).

Celem prac badawczych było przygotowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania 1-metylo-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

W Polsce obowiązuje Polska Norma na oznaczanie 1-metylo-2-pirolidonu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem metody chromatografii

gazowej (PN-Z-04371:2009), opisana również w publikacji Kucharskiej i Wesółskiego (2003). W metodzie tej zaproponowano pobieranie próbek powietrza na rurki wypełnione żywicą XAD-2 i desorpcję acetonitrylem. Dalsza analiza została opracowana z wykorzystaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS), dopuszczono także zastosowanie detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Najmniejsze stężenie 1-metylo-2-pirolidonu, jakie można oznaczyć tą metodą, wynosi 10 mg/m^3 , co przy proponowanej objętości pobieranego powietrza (5 l) daje wartość $50 \text{ }\mu\text{g/próbkę}$. W świetle powyższych danych i proponowanej wartości NDS (40 mg/m^3) obowiązująca metoda oznaczania nie spełnia wymogów normy PN-EN 482.

Metody oznaczania 1-metylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy opracowane przez NIOSH i OSHA wykorzystują chromatografię gazową w połączeniu z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID) lub azotowo-fosforową (NPD), (Eide 1991; Pendergrass 1998). W obu metodach zastosowano do poboru próbek rurki wypełnione węglem i desorpcję mieszaniną dichlorometanu z metanolem (95: 5). Oznaczalność opisanych metod różni się w zależności od zastosowanego detektora, kolumny chromatograficznej itd. i wynosi $0,02 \div 4 \text{ }\mu\text{g/próbkę}$.

Biorąc pod uwagę proponowaną wartość NDS, a także korzystając z wcześniej opisanych metod, 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) i dozownikiem typu podział/ bez podziału (*split/splitless*) oraz chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) Agilent Technologies 6890. Najbardziej przydatne okazały się polarne kolumny kapilarne: ZB-WAXplus o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm

lub ZB-WAX (60 m \times 0,32 mm \times 0,5 μm). Program komputerowy aparatów umożliwi 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 Sigma-Aldrich (1-metylo-2-pirolidon), rozpuszczalnik do GC (dichlorometan firmy J.T. Baker). W badaniach wykorzystano ponadto węgiel aktywny z łupin orzecha kokoso-

wego o uziarnieniu $0,5 \div 1$ 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 NMP oddzielony od pików substancji współwystępujących oraz pików 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 kwadropolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji jonizacja elektronami (EI)
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan

- rejestrowane masy $10 \div 250$ Th
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune”

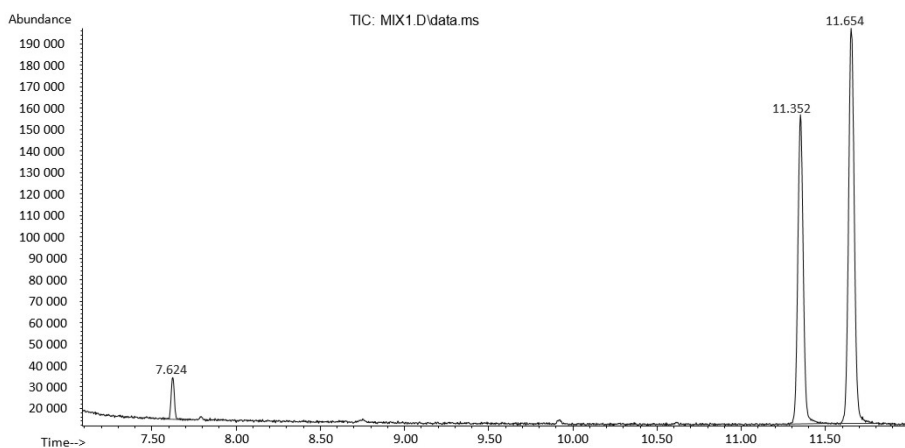
Chromatogram roztworu wzorcowego 1-metylo-2-pirolidonu w obecności substancji współwystępujących pokazano na rycinie 1. Widmo mas badanego związku wraz z potwierdzeniem z biblioteki widm masowych NIST2011 przedstawiono na rycinie 2.

Zaproponowana metodyka z zastosowaniem GC-MS jest specyficzna dla 1-metylo-2-pirolidonu wobec: 1-etylo-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.

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

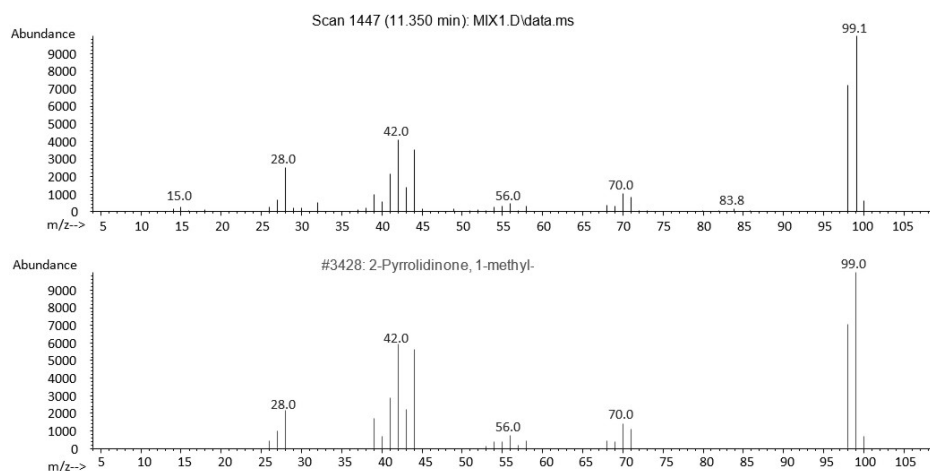
Parametry pracy kolumny ZB-WAX:

- a) temperatura programowana
- czas izotermy początkowej 1 min
 - 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.



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 pik u t_R 11,35 min (u góry rysunku) oraz widmo z wzorcowej biblioteki mas dla 1-metylo-2-pirolidonu (u dołu)

Figure 2. Mass spectrum of peak of t_R 11.35 min (at the top of the figure) and spectrum from reference mass library for 1-methyl-2-pyrrolidone (at the bottom)

Parametry dozownika typu S/SL:

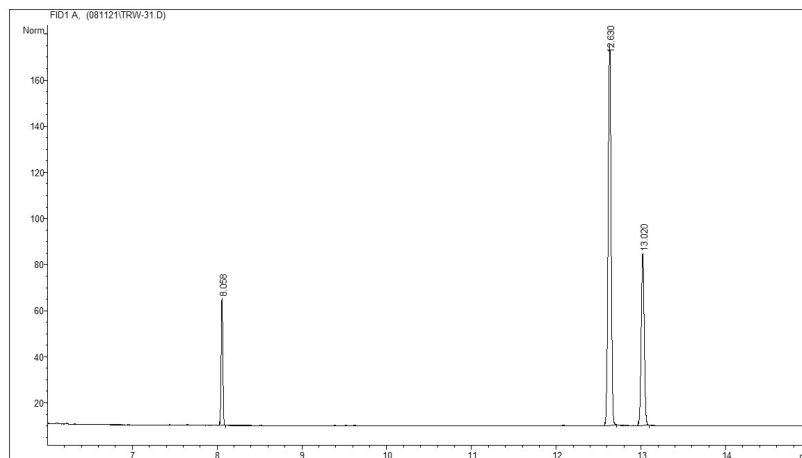
- objętość dozowanej próby 1 μ l
- temperatura 200 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 900 μ l.

- strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 15 ml/min.

Parametry detektora FID:

- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 250 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-metylo-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

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 ze 100 mg, a w II sekcji 50 mg sorbentu. Wyniki badań przeprowadzonych na trzech poziomach stężeń (40,0; 200,0 i 400,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$) wskazują, że zastosowany układ zapewnia dobry odzysk pochłoniętego NMP. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 0,973. 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 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) 200,0 μg NMP przepuszczono znane objętości powietrza. Oznaczano zawartość NMP w I sekcji sorbentu i obliczano odzysk NMP po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 1. Wyznaczanie współczynnika desorpcji 1-metylo-2-pirolidonu (NMP) z węgla przy użyciu dichlorometanu

Table 1. Determination of the coefficient of 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) desorption from carbon with a dichloromethane

Badany parametr / Numer serii	Pole powierzchni pików NMP w roztworach o następującej zawartości w próbce, μg			Średnia
	40	200	400	
Roztwory badane I	12 644	59 821	125 835	
II	13 314	59 730	125 864	
III	12 650	61 480	124 455	
Średnia	12 869	60 344	125 385	1,76
Odchylenie standardowe, S	385	986	805	
Współczynnik zmienności, CV, %	2,99	1,63	0,64	
Roztwory porównawcze I	13 104	61 799	125 839	
II	13 370	61 294	129 336	
III	13 580	63 199	127 363	
Średnia	13 351	62 097	127 513	1,58
Odchylenie standardowe, S	238	987	1 753	
Współczynnik zmienności, CV, %	1,79	1,59	1,37	
Współczynnik desorpcji	0,964	0,972	0,983	0,973

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

Badany parametr / Numer serii (200 µg NMP/próbkę)	Pole powierzchni pików NMP po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l				
	0	5	10	20	50
I	89 725	81 037	88 748	82 679	79 060
II	89 298	87 192	87 216	86 994	80 574
III	81 694	85 682	83 702	82 523	76 638
IV	88 572	84 370	86 892	85 989	83 853
V	89 886	85 655	82 336	85 392	81 718
VI	89 089	86 595	84 765	83 494	81 178
Średnia	88 044	85 088	85 610	84 512	80 504
Standardowe odchylenie, S	3 146	2 204	2 414	1 869	2 457
Współczynnik zmienności, CV, %	3,57	2,59	2,82	2,21	3,05
Odzysk, %	100,0	96,6	97,2	96,0	91,4

Pobranie 50 l próbki powietrza powoduje prawie 10% straty analitu. W omawianej metodycie analitycznej z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego i założonego zakresu oznaczania ilościowego proponuje się pobieranie do badań 10 l powietrza. Pobranie dwukrotnie większej objętości powietrza niż założona nie spowoduje wymywania substancji z sorbentu, a może poprawić oznaczalność metody w przypadku występowania niskich stężeń badanej substancji w środowisku pracy. Przy pobieraniu próbek powietrza należy stosować się do wymagań normy PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 dotyczącej zasad pobierania próbek powietrza w środowisku pracy.

Badanie zakresu stosowania, liniowości i precyzji metody analitycznej

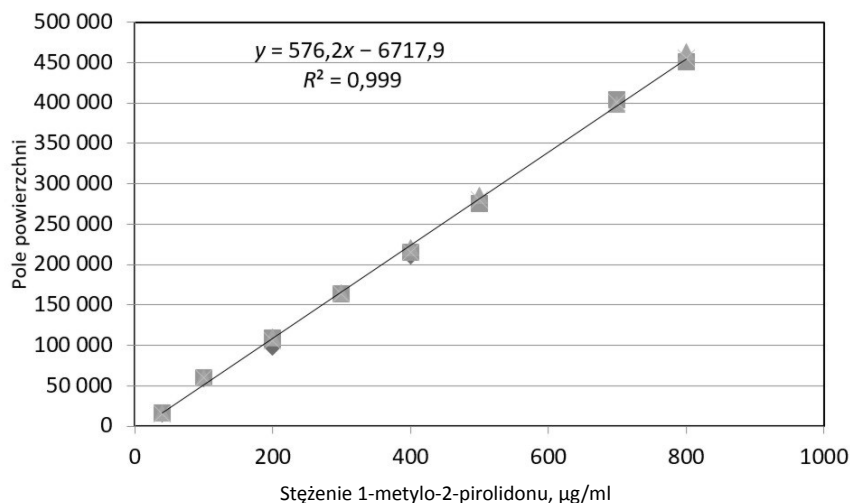
Biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 40 mg/m³, zakładając pobieranie próbki

powietrza o objętości 10 l i desorpcję przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika oraz przyjmując dolną granicę oznaczania ilościowego na poziomie około 1/10 NDS, najniższe stężenie oznaczanego wzorca powinno wynosić 40,0 µg/ml. Zastosowanie wzorców o stężeniach w zakresie 40,0 ÷ 800,0 µg/ml pozwala objąć pełny zakres badanych stężeń w powietrzu (1/10 ÷ 2 NDS). W celu uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono osiem roztworów 1-metylo-2-pirolidonu w dichlorometanie. Stężenia NMP w tych roztworach wynosiły odpowiednio: 40,0; 100,0; 200,0; 300,0; 400,0; 500,0; 700,0; 800,0 µg/ml, co przy ww. założeniach odpowiada stężeniom w powietrzu w zakresie 4,0 ÷ 80,0 mg/m³.

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-metylo-2-pirolidonu (NMP)
Table 3. Linearity test of the 1-methyl-2-pyrrolidone determination method (NMP)

Badany parametr / Numer serii	Pole powierzchni pików przy następujących stężeniach roztworów NMP, µg/ml							
	40	100	200	300	400	500	700	800
I	14 795	58 949	98 098	163 743	211 202	278 651	400 782	452 730
II	16 314	59 908	109 149	164 247	214 961	275 654	403 771	451 233
III	16 162	60 532	110 150	165 298	220 553	285 407	398 939	462 911
Średnia	15 757	59 796	105 799	164 429	215 572	279 904	401 164	455 625
Odchylenie standardowe, S	836,3	797,7	6 687,8	793,5	4 705,4	4 995,8	2 438,5	6 354,5
Współczynnik kalibracji	394	598	529	548	539	560	573	570
Współczynnik zmienności, CV, %	5,31	1,33	6,32	0,48	2,18	1,78	0,61	1,39
Średni współczynnik kalibracji	539							
Średnie odchylenie standardowe, S	3 451							
Średni współczynnik zmienności, CV, %	2,43							



Rycina 4. Krzywa kalibracyjna 1-metylo-2-pirolidonu w zakresie 40,0 ÷ 800,0 µg/ml

Figure 4. 1-Methyl-2-pyrrolidone calibration curve in the range from 40.0 µg/ml to 800.0 µg/ml

Z uzyskanych danych (tab. 3, ryc. 4) wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia NMP mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności 2,43% świadczy o dobrej powtarzalności. Dolna granica badanego zakresu stężeń 40,0 µg/ml odpowiada stężeniu NMP w powietrzu 4,0 mg/m³ (przy opisanych wyżej założeniach), czyli 1/10 proponowanej wartości NDS.

W celu oceny precyzji oznaczeń przygotowano po sześć roztworów wzorcowych NMP w dichlorometanie na trzech poziomach stężeń: 40,0; 200,0 i 400,0 µg/ml. Współczynniki zmienności dla każdego z poziomów stężeń wynosiły odpowiednio:

1,95; 3,84 i 2,73%, zaś średnia precyzja zakresu pomiarowego – 2,84%. 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 NMP, tak aby jego zawartość w rurce wynosiła 400,0 µg. Rurki umieszczano w lodówce (temp. około +4 °C), a następnie analizowano po 1, 2, 7,

Tabela 4. Wyniki badania precyzji metody oznaczania 1-metylo-2-pirolidonu (NMP)

Table 4. Results of the precision study of the 1-methyl-2-pyrrolidone determination method (NMP)

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików NMP w roztworach o stężeniu, µg/ml		
	40	200	400
I	13 104	61 799	127 363
II	13 793	61 294	132 685
III	13 370	65 938	127 542
IV	13 580	60 888	135 026
V	13 774	63 199	125 839
VI	13 646	66 534	129 336
Średnia	13 544	63 275	129 632
Odchylenie standardowe, S	265	2 430	3 533
Współczynnik zmienności, CV, %	1,95	3,84	2,73
Średnia precyzja, średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego, %	2,84		

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 (400,0 µg/ml) przygotowanymi w dniu wykonywania analizy.

Dodatkowo zbadano trwałość podstawowego roztworu wzorcowego (o stężeniu 40 mg/ml) przechowywanego w lodówce (temp. około +4 °C). W tym celu w określonych odstępach czasu przygotowywano roztwory o stężeniu 400,0 µg/ml przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu z lodówki. Podobnie jak w przypadku badania trwałości próbek pobranych na sorbent, jako roztwór odniesienia badano roztwory o stężeniu 400,0 µg/ml przygotowane na bieżąco. Wyniki badań zestawiono na rycinie 5.

Jak wynika z danych przedstawionych na rycinie 5, w przypadku próbek naniesionych na sorbent i przechowywanych w lodówce (+4 °C) współczynnik odzysku mieści się w zakresie od 1,00 (w 1. dniu) do 0,99 (w 21. dniu). Wyniki analiz podstawowego roztworu wzorcowego o stężeniu 40 mg/ml są podobne: współczynnik odzysku w 1. dniu przechowywania wynosi 1,00, a w ostatnim dniu – 1,03. Świadczy to o tym, że zarówno próbki powietrza pobrane na sorbent, jak i roztwór podstawowy o stężeniu 40 mg/ml przechowywane w lodówce pozostają trwałe do 21 dni.

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wy-

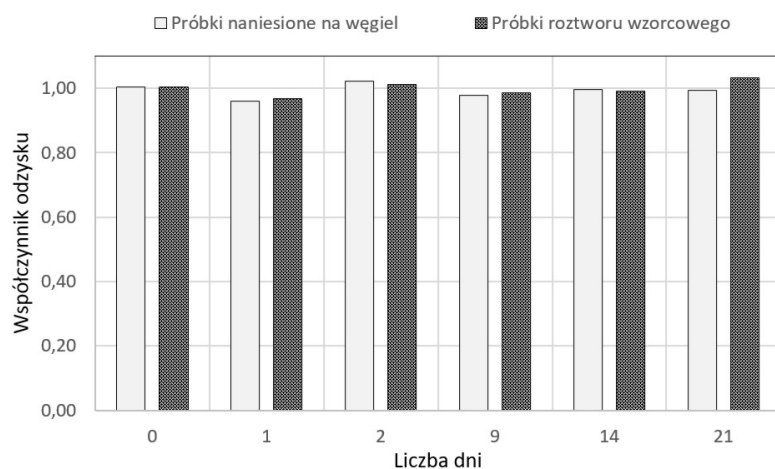
ników analiz dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji 1-metylo-2-pirolidonu dla ślepych prób. Wyniki badań zebrano w tabeli 5.

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 wartości wynoszą: granica wykrywalności – 1,906 µg/ml i granica oznaczalności – 6,352 µg/ml.

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 40,0 ÷ 800,0 µg/ml
(4,0 ÷ 80,0 mg/m³
dla próbki
powietrza 10 l)
- granica wykrywalności 1,91 µg/ml
- granica oznaczalności 6,35 µg/ml
- współczynnik korelacji $r = 0,9992$
- niepewność rozszerzona
metody 16,0%.



Rycina 5. Badanie trwałości próbek 1-metylo-2-pirolidonu i podstawowego roztworu wzorcowego 1-metylo-2-pirolidonu o stężeniu 40 mg/ml przechowywanych w lodówce (+4 °C)

Figure 5. Stability test of 1-methyl-2-pyrrolidone samples and the standard solution of 1-methyl-2-pyrrolidone at a concentration of 40 mg/ml stored in a refrigerator (+4 °C)

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

Wyznaczone parametry	Wartość sygnału prób ślepych (pole powierzchni pików), ($n = 10$)
	3468
	4468
	3561
	3525
	3899
	3824
	3637
	3497
	4368
Średnie pole powierzchni pików	3832
Odchylenie standardowe	366
Współczynnik zmienności, %	9,55
Współczynnik kierunkowy prostej wzorcowej	576
Granica wykrywalności, $\mu\text{g}/\text{ml}$	1,91
Granica oznaczalności, $\mu\text{g}/\text{ml}$	6,35

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania 1-metylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas lub detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia NMP w badanym zakresie stężeń ($40,0 \div 800,0 \mu\text{g}/\text{ml}$) mają charakter liniowy. Do pochłaniania par 1-metylo-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-Metylo-2-pirolidon jest desorbowany z węgla z zastosowaniem dichlorometanu, a współczynnik desorpcji wynosi 0,973. Pobrane na proponowany sorbent próbki powietrza przechowywane w lodówce zachowują trwałość przez 21 dni. Metoda w wersji przedstawionej w załączniku umożliwi oznaczanie 1-metylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy

w stężeniach od $4,0 \text{ mg}/\text{m}^3$, czyli 1/10 proponowanej wartości NDS. Zastosowanie przedstawionej metody pozwala na jednoczesne oznaczanie 1-metylo-2-pirolidonu i 1-etylo-2-pirolidonu w jednej próbce pobranej na stanowisku pracy.

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

PIŚMIENNICTWO

- Åkesson B., Jönsson B. (2000). Occupational study in paint stripping workers. Lund, University Hospital, Department of Occupational & Environmental Health. Unpublished report [cyt. za: SCOEL 2007].
- Bader M., van Thriel C. (2006). Human volunteer study on chemosensory effects and evaluation of a threshold limit value in biological material of *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) after inhalational and dermal exposure. Final Report to the NMP Producers Group, c/o Bergeson & Campbell, P.C., 1203 Nineteenth Street, NW, Suite 300, Washington, DC, USA [cyt. za: SCOEL 2007].
- Beaulieu H.J., Schmerber K.R. (1991). *M*-pyrrol (NMP) use in the microelectronics industry. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 6(10), 874–880.
- Dobecki M. (2004). Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wydanie trzecie poprawione. IMP Łódź.
- ECHA, European Chemicals Agency (2019). Jak spełniać wymogi ograniczenia 71 rozporządzenia REACH, wytyczne dla użytkowników NMP (1-metylo-2-pirolidonu), https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/entry_71_how_to_comply_pl.pdf/300e4071-8eac-bdc1-6668-bd4cab0fc9c [dostęp: 25.10.2021].
- Eide M.E. (1991). *N*-Methyl-2-pyrrolidinone. Method PV2043. OSHA.
- Harreus A.L., Backes R., Eichler J.O. i in. (2011). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 7th ed. (1999-2012). John Wiley & Sons, New York. 2-Pyrrolidone. Online posting date: October 15, 2011.
- Kucharska M., Wesołowski W. (2003). 1-Metylo-2-pirolidon – metoda oznaczania. *Podst. Metod. Ocen. Srod. Pr.* 4(38), 129–135.
- Leira H.L., Tiltnes A., Svendsen K. (1992). Irritant cutaneous reactions to *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP). *Contact Dermatitis* 27(3), 148–150.
- Lewis R.J. Sr (2007). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* 15th ed. John Wiley & Sons, New York, 842.
- 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.
- PN-Z-04371:2009 Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie 1-metylo-2-pirolidonu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.
- 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 dyrektywę 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.).
- Soćko R., Gromiec J. (2022). 1-Metylo-2-pirolidon. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Metod. Ocen. Srod. Pr.* 2(112), 69–109.
- Tworzywa.com (2021). <http://tworzywa.com.pl/Skorowidz-2/N-Metylopyrolidon-1045.html> [dostęp: 25.10.2021].
- van Thriel C., Blaszkewicz M., Schäper M. i in. (2007). Chemosensory effects during acute exposure to *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP). *Toxicol. Lett.* 175(1–3), 44–56 [cyt. za: SCOEL 2016].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1-METYLO-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-metylo-2-pirolidonu 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 oznaczenia nie mają one takich samych czasów retencji jak 1-metylo-2-pirolidon.

Najmniejsze stężenie 1-metylo-2-pirolidonu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisaną metodą GC-MS, wynosi 4,0 mg/m³ 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-metylo-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 być wykonywane z użyciem rękawic gumowych i odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpusz-

czalników 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-Metylo-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-metylo-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 40 mg 1-metylo-2-pirolidonu (38,8 µl wzorca) i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Zawartość kolby uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. Obliczyć stężenie 1-metylo-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-metylo-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 25 mg 1-metylo-2-pirolidonu (24,3 µl wzorca) i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Zawartość kolby uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. Obliczyć stężenie 1-metylo-2-pirolidonu w roztworze.

Roztwór ten można także sporządzić z roztworu wzorcowego do badania desorpcji wg punktu 5.4 poprzez jego ośmiokrotne rozcieńczenie. W tym celu do kolby miarowej o pojemności 2 ml odmierzyć 250 µl roztworu wzorcowego do

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

5.6. Roztwory wzorcowe robocze

1-metylo-2-pirolidonu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do ośmiu kolb miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5, w mikrolitrach: 8,0; 20,0; 40,0; 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-metylo-2-pirolidonu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 40,0; 100,0; 200,0; 300,0; 400,0; 500,0; 700,0; 800,0, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $4,0 \div 80,0 \text{ mg/m}^3$.

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 $0,5 \div 1 \text{ mm}$ (np. firmy Merck). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze $160 \text{ }^\circ\text{C}$. 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-metylo-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 rurkę zamknąć 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 ($0,010 \text{ m}^3$) badanego powietrza ze strumieniem objętości do 10 l/h, po czym szczelnie zamknąć rurkę 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 izotermi początkowej | 1 min |
| – temperatura izotermi początkowej | 40 °C |
| – szybkość przyrostu temperatury | 25 °C/min |
| – izoterma końcowa | 200 °C |
| – czas izotermi 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 (<i>split</i>) | 20: 1 |
| – pojemność dozownika | 900 µl. |

Parametry detektora MSD:

- | | |
|--------------------------------------|-------------|
| – temperatura linii transferowej | 200 °C |
| – temperatura źródła jonów | 230 °C |
| – temperatura filtra kwadрупolowego | 150 °C |
| – rodzaj jonizacji | EI |
| – rejestrowane jony | dodatknie |
| – 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 oznaczenie 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 zawartość 1-metylo-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 strzykawkki 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 wstrząsać co pewien czas 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-metylo-2-pirolidonu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczenie zawartości 1-metylo-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. Wyznaczenie współczynnika desorpcji

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

ści ilość 1-metylo-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 oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego do badania desorpcji wg punktu 5.4 do naczynek zawierających po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Współczynnik desorpcji 1-metylo-2-pirolidonu (d) obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików 1-metylo-2-pirolidonu z chromatogramów roztworu po desorpcji, wg wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasach retencji 1-metylo-2-pirolidonu z chromatogramów roztworu kontrolnego, wg wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia pików 1-metylo-2-pirolidonu z chromatogramów roztworów porównawczych, wg wskazań integratora.

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

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1-metylo-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-metylo-2-pirolidonu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa 1-metylo-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. MAŁGORZATA KUCHARSKA
 e-mail: malgorzata.kucharska@imp.lodz.pl
 Instytut Medycyny Pracy
 im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
 91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8
 POLAND