



Oznaczanie 1-winylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej¹

Determination of 1-vinyl-2-pyrrolidone in workplace air with gas chromatography

MATEUSZ SZPARAGA

<https://orcid.org/0000-0002-0018-8571>

e-mail: mateusz.szparaga@imp.lodz.pl

ALEKSANDRA ANTOSIK

<https://orcid.org/0009-0002-3789-7918>

ANNA PISARSKA

<https://orcid.org/0000-0002-2301-5331>

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. J. Nofera, Łódź
Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS: 88-12-0

Streszczenie

1-Winylo-2-pirolidon (NVP) jest bezbarwną cieczą o aminowym (rybnym) zapachu. Związek ten jest dobrze mieszalny z wodą oraz większością rozpuszczalników organicznych. Związek wykorzystuje się głównie jako monomer do produkcji poliwinylpirolidonu (PVP). Używa się go także w przemyśle farmaceutycznym do produkcji kompleksowego związku z jodem (poliwinylpirolidon-jod) stosowanego jako środek dezynfekujący. Wykorzystywany jest również do produkcji farb drukarskich oraz jako reaktywny rozpuszczalnik stosowany w żywicach utwardzanych promieniowaniem UV. 1-Winylo-2-pirolidon znajduje się na liście substancji, których stosowanie jest zakazane w produktach kosmetycznych. Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania 1-winylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego. Opracowana metoda polega na adsorpcji par substancji na węglu aktywnym z orzecha kokosowego, desorpcji przy użyciu roztworu dichlorometanu z metanolem (95/5) i analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS), wyposażony w polarną kolumnę kapilarną HP-INNOWAX (o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,50 µm). Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń 0,05 ÷ 2,5 µg/ml. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania normy PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania 1-winylo-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-winylo-2-pirolidon, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, chromatografia gazowa ze spektrometrią mas, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Zrealizowano 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-Vinyl-2-pyrrolidone (NVP) is a colorless liquid with a characteristic amine (fish) odor. It is well miscible with water and most organic solvents. In industry, NVP is mainly used as a monomer for the production of polyvinylpyrrolidone (PVP). In the pharmaceutical industry, it is used to produce the polyvinylpyrrolidone-iodine complex which is used as a disinfectant. NVP is also used as a reactive solvent for UV-curable resins and for the production of printing inks. The use of NVP in cosmetic products is prohibited. The aim of this study was to prepare an appropriately sensitive and selective method for determining 1-vinyl-2-pyrrolidone in workplace air, which will enable the measurement of the concentrations of this compound and then allow for the assessment of occupational exposure. The developed method consists in adsorption of substance vapors on activated carbon from coconut, desorption using a solution of dichloromethane with methanol (95/5) and chromatographic analysis of the solution obtained in this way. A gas chromatograph coupled with a mass spectrometer (GC-MS) was used for the tests, equipped with a polar capillary column HP-INNOWAX (60 m long, 0.25 mm in diameter and 0.50 μm thick stationary phase film). The indications of the mass spectrometer operating in SIM mode as a function of 1-vinyl-2-pyrrolidone concentration in the tested concentration range (0.05–2.5 $\mu\text{g/ml}$) are linear. The method is precise, accurate and it meets the requirements of the PN-EN 482 standard for procedures for determining chemical factors. The developed method for determining 1-vinyl-2-pyrrolidone in workplace air has been recorded in the form of an analytical procedure, which is included in the appendix. The thematic scope of the article includes health and safety and hygiene issues in the work environment, which are the subject of research in the field of health sciences and environmental engineering.

Keywords: 1-vinyl-2-pyrrolidone, analytical method, workplace air, gas chromatography with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Mateusz Szparaga, Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera, 91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, e-mail: mateusz.szparaga@imp.lodz.pl

WPROWADZENIE

Charakterystyka substancji

1-Winylo-2-pirolidon (NVP) jest organicznym związkiem chemicznym, cieczą bezbarwną do lekko żółtej, ciemniejącą w miarę przechowywania (żółknięcie jest spowodowane przechowywaniem w przezroczystym naczyniu w temperaturze pokojowej) o charakterystycznym aminowym (rybnym) zapachu. Związek ten jest dobrze mieszalny z wodą oraz większością rozpuszczalników organicznych. Przy długotrwałym przechowywaniu w temperaturze pokojowej 1-winylo-2-pirolidon ma tendencję do polimeryzacji. W celu zapobiegania temu procesowi stabilizuje się go wodorotlenkami (ChemIDplus 2024; ECHA 2024; Harreus i in. 2011; IFA GESTIS 2024; PubChem 2024).

Przemysłowo 1-winylo-2-pirolidon wytwarza się w wyniku reakcji 2-pirolidonu z acetylenem w autoklawach wysokociśnieniowych w temperaturze 130 ÷ 170°C i pod ciśnieniem do 2,6 MPa. W innej ważnej przemysłowo drodze syntezy wykorzystuje się *N*-(1-hydroksyetylo)-2-pirolidon (HEP). W tym procesie HEP jest odwadniany w fazie gazowej w heterogenicznie katalizowanej reakcji

w temperaturze 320 ÷ 400°C i pod ciśnieniem 10 kPa. Otrzymany surowy 1-winylo-2-pirolidon oczyszcza się przez destylację próżniową lub krystalizację. Wiodącymi producentami 1-winylo-2-pirolidonu są BASF i ISP (Harreus 2011).

W przemyśle 1-winylo-2-pirolidon znalazł zastosowanie głównie jako monomer do produkcji homopolimeru, poliwinylpirolidonu, do wytwarzania kopolimerów z innymi monomerami oraz jako półprodukt chemiczny. Związku używa się w przemyśle farmaceutycznym do produkcji kompleksowego związku z jodem (poliwinylpirolidon-jod), stosowanego jako środek dezynfekujący. 1-Winylo-2-pirolidon stosuje się również jako reaktywny rozpuszczalnik żywic utwardzalnych promieniami UV oraz do produkcji farb drukarskich. 1-Winylo-2-pirolidon jest zakazany do stosowania w produktach kosmetycznych (Gromiec 2024; Harreus 2011; PubChem 2024; Yuuji i in. 2008).

1-Winylo-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 dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 z dnia 31 grudnia 2008 r. (Rozporządzenie... 2008).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia 1-winylo-2-pirolidon jest zaklasyfikowany do następujących klas i kategorii zagrożenia:

- Acute Tox. – toksyczność ostra, kategoria 4, z przypisanymi zwrotami: H302: Działa szkodliwie po połknięciu, H312: Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą, H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania;
- Eye Dam. – poważne uszkodzenie oczu, kategoria 1, z przypisanym zwrotem: H318: Powoduje poważne uszkodzenie oczu;
- STOT SE 3 – działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategoria 3, z przypisanym zwrotem: H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych;
- Carc. 2 – działanie rakotwórcze, kategoria 2, z przypisanym zwrotem: H351: Podejrzewa się, że powoduje raka;
- STOT RE 2 – działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane, kategoria 2, z przypisanym zwrotem: H373: Może powodować uszkodzenie narządów;
- Dgr – kod hasła ostrzegawczego „niebezpieczeństwo”.

Narażenie zawodowe i środowiskowe może wystąpić w wyniku każdego z przedstawionych zastosowań, a także podczas transportu i usuwania. W wyniku stosowania produktów 1-winylo-2-pirolidonu może nastąpić narażenie ogółu społeczeństwa. W piśmiennictwie i dostępnych bazach danych nie zgłoszono szkodliwych skutków zdrowotnych w następstwie krótkotrwałego lub długotrwałego narażenia na 1-winylo-2-pirolidon u ludzi. Związek wykazuje u zwierząt ostrą toksyczność po podaniu doustnym, skórny i inhalacyjnym. Wykazano, że płynny 1-winylo-2-pirolidon powoduje poważne podrażnienie oczu u zwierząt. U wielu gatunków zwierząt zaobserwowano objawy podrażnienia dróg oddechowych po jednorazowym narażeniu na aerozol 1-winylo-2-pirolidonu i wielokrotnym wdychaniu oparów związku. Po narażeniu zarówno drogą oddechową, jak i pokarmową zmiany obserwowano w wątrobie. Badania działania rakotwórczego przeprowadzone na szczurach (po wdychaniu) wskazują, że głównymi

lokalizacjami nowotworów są: wątroba, jama nosowa i krtań. 1-Winylo-2-pirolidon nie jest mutagenem i dokładny mechanizm powstawania nowotworu u zwierząt nie jest znany. W dostępnej literaturze nie ma potwierdzenia na działanie rakotwórcze 1-winylo-2-pirolidonu u ludzi (European Commission 2003; Gromiec 2024).

Zespół Ekspertów ds. Czynn timerów Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 1-winylo-2-pirolidonu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 0,1 mg/m³ oraz wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) wynoszącą 0,2 mg/m³ (Gromiec 2024).

Celem pracy badawczej było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania 1-winylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Założenia opracowanej metody

1-Winylo-2-pirolidon jest lotną substancją organiczną o temperaturze wrzenia wynoszącej 95°C i ciśnieniu par – 12 Pa (w temp. 20°C). Chromatografia gazowa jest zatem najlepszą metodą do rozdzielania mieszanin gazowych zawierających tę substancję, a w połączeniu z odpowiednim detektorem można ją oznaczyć na odpowiednio niskim poziomie. W literaturze opisano metodę oznaczania 1-winylo-2-pirolidonu w powietrzu (NICNAS 2000). Próbkę powietrza (w celu oznaczenia związku) pobierano na rurki z węglem aktywnym, a następnie desorbowano za pomocą mieszaniny dichlorometanu z metanolem. Substancję oznaczano przy użyciu detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Są również opisane metody oznaczania podobnych substancji, takich jak 1-metylo-2-pirolidon (Kucharska i in. 2022) oraz 1-etylo-2-pirolidon (Pisarska i in. 2022).

Na podstawie powyższych doniesień i doświadczenia własnego w celu oznaczenia badanej substancji w warunkach narażenia zawodowego założono pobieranie próbek na węgiel aktywny, elucję rozpuszczalnikami, a następnie oznaczenie metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (z zastosowaniem kolumny kapilarnej).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura, materiały i odczynniki

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N ze spektrometrem mas 5973 (MSD) oraz dozownikiem typu podział/bez podziału (*split/splitless*). Zastosowano polarną kolumnę kapilarną INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,50 μm . Program komputerowy aparatu umożliwia automatyczne sterowanie chromatografem i spektrometrem oraz opracowywanie wyników pomiarów z wykorzystaniem wzorcowej biblioteki widm masowych NIST2011 z suplementem z 2013 r. Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory indywidualne typu 224-PCMTX4 wraz z adapterami (prod. SKC, USA). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną firmy Sartorius.

Zastosowane w badaniach odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a. to: 1-winylo-2-pirolidon (prod. Sigma-Aldrich), dichlorometan (prod. J.T. Baker), metanol (prod. J.T. Baker).

Ponadto stosowano: naczynka (wialki) szklane o pojemności 2 ml, strzykawki szklane do cieczy o pojemności: 10 μl , 25 μl , 50 μl , 100 μl , 250 μl , 1000 μl i 2500 μl , kolby miarowe klasy A o pojemności: 1 ml, 2 ml i 50 ml, rurki sorpcyjne z węglem aktywnym SKC 22601 (100 mg/50 mg) o długości około 100 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego.

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdziału chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać pik 1-winylo-2-pirolidonu (NVP) oddzielony od pików rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na polarnej kolumnie INNOWAX w podanych niżej warunkach pracy aparatury.

Parametry pracy kolumny INNOWAX (temperatura programowana):

- czas izotermi początkowej 2 min
- temperatura izotermi początkowej 40°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min

- izoterma końcowa 200°C
- czas izotermi końcowej 10,5 min
- strumień objętości helu 1,5 ml/min
- ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 μl
- temperatura 200°C
- podział próbki (*split*) bez podziału
- pojemność dozownika 800 μl .

Parametry detektora MSD:

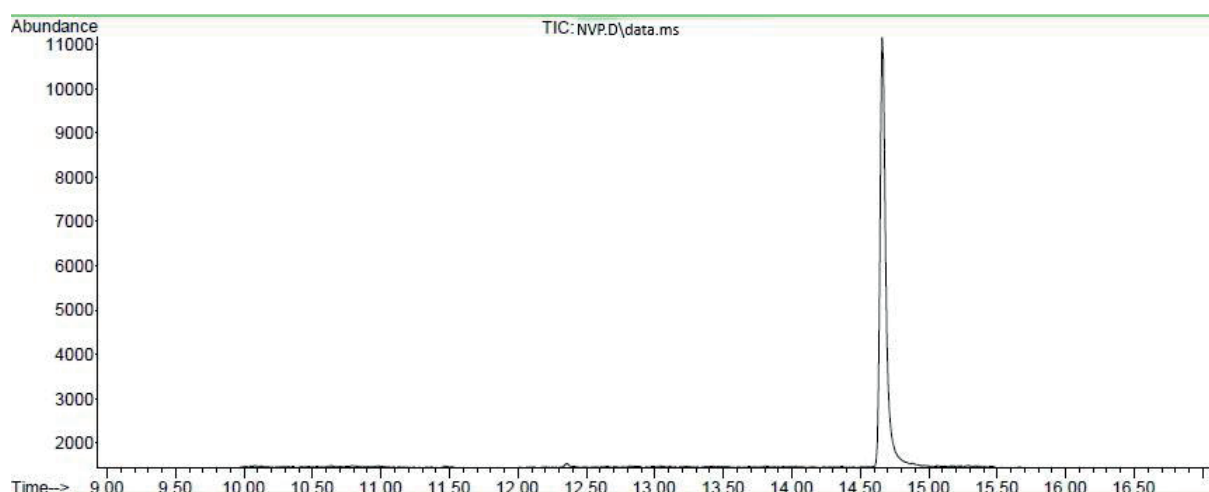
- temperatura linii transferowej 200°C
- temperatura źródła jonów 230°C
- temperatura filtra kwadрупolowego 150°C
- rodzaj jonizacji elektronami (EI)
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- rejestrowane masy m/z: 27; 41; 42; 55; 56
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune”.

Chromatogram roztworu wzorcowego 1-winylo-2-pirolidonu w obecności substancji współwystępujących przedstawiono na rycinach 1a i 1b, na rycinie 2 przedstawiono widmo mas badanego związku wraz z potwierdzeniem z biblioteki widm masowych NIST2011.

Zaproponowana metodyka z zastosowaniem GC-MS jest specyficzna dla 1-winylo-2-pirolidonu wobec: 1-etylo-2-pirolidonu, 1-metylo-2-pirolidonu, 1,1,2-trichloroetanu (ryc. 1a i 1b). Dodatkowo zastosowanie spektrometru mas pracującego w trybie SCAN umożliwia identyfikację substancji na podstawie charakterystycznego widma mas (ryc. 2) w mieszaninie innych substancji.

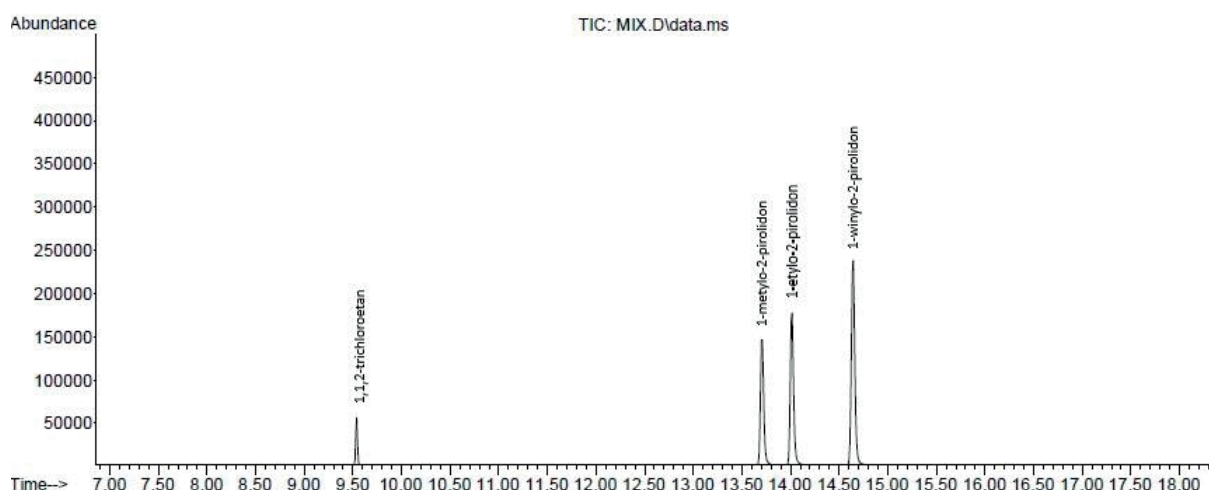
Badanie współczynnika desorpcji oraz warunków pobierania próbek powietrza

Opisana metodyka zakłada pobieranie próbek powietrza na rurki sorpcyjne wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego z orzecha kokosowego (100 mg/50 mg). W celu określenia współczynnika desorpcji badaną substancję naniesiono na sorbent



Rycina 1a. Chromatogram roztworu 1-winylo-2-pirolidonu (NVP), gdzie pik o czasie retencji t_R : 14,65 – 1-winylo-2-pirolidon (NVP)

Figure 1a. Chromatogram of the 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) solution, where the peak retention time t_R : 14.65 – 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP)



Rycina 1b. Chromatogram roztworu 1-winylo-2-pirolidonu (NVP), gdzie pik o czasie retencji t_R : 9,55 – 1,1,2-trichloroetan, 13,7 – 1-metylo-2-pirolidon, 14,00 – 1-etylo-2-pirolidon, 14,65 – 1-winylo-2-pirolidon (NVP)

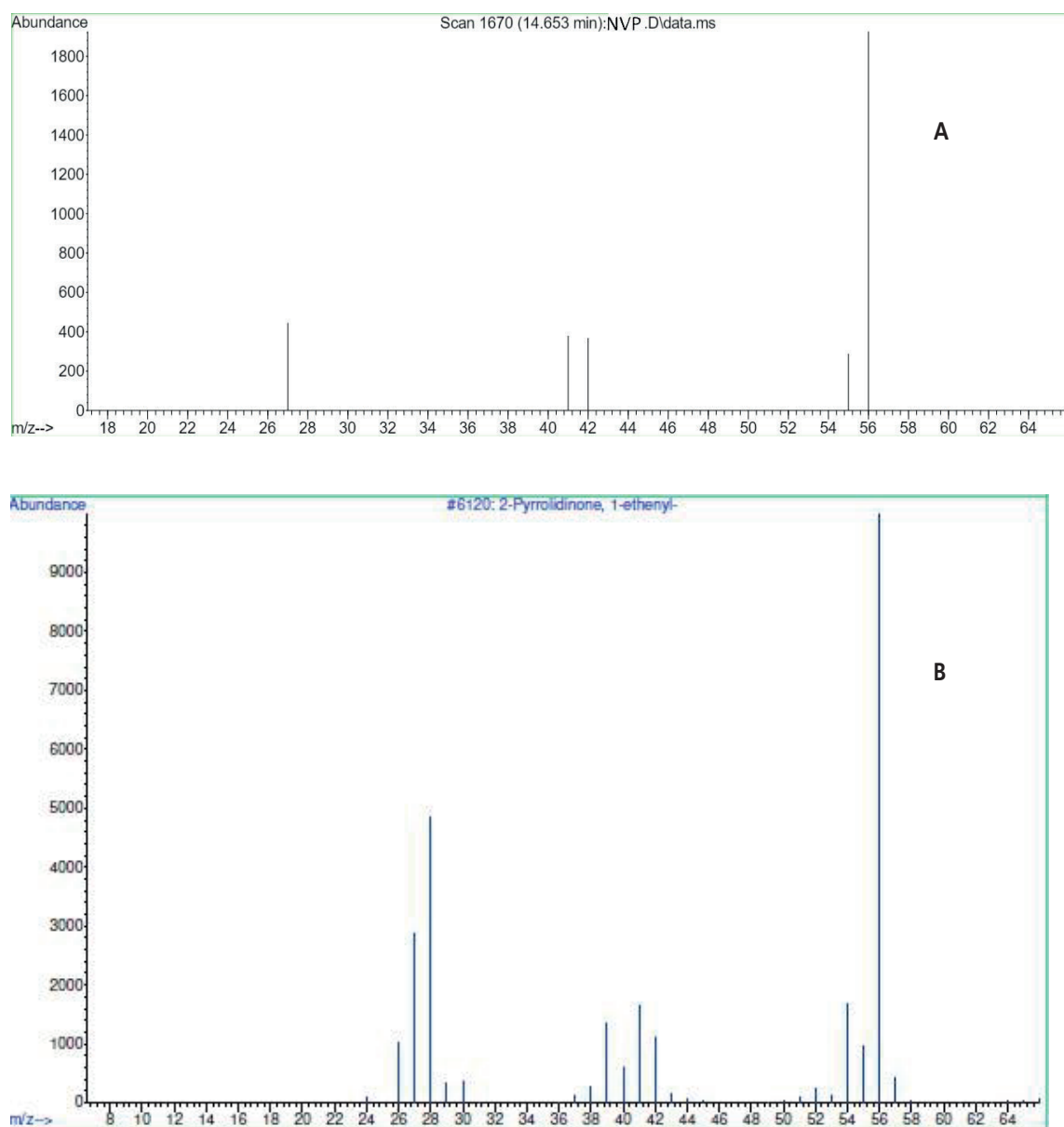
Figure 1b. Chromatogram of the solution, where the peak retention time t_R : 9.55 – 1,1,2-trichloroethane, 13.7 – 1-methyl-2-pyrrolidone, 14.00 – 1-ethyl-2-pyrrolidone, 14.65 – 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP)

i eluowano za pomocą roztworu dichlorometan/metanol (95/5).

Do badań przygotowano wialki ($n = 9$) oraz rurki sorpcyjne składające się w I warstwie ze 100 mg, w II warstwie z 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego. Do wialek przesypało I warstwę węgla i naniesiono odpowiednią objętość badanego związku. Wyniki badań desorpcji na trzech poziomach stężeń (0,1 µg/ml; 1,0 µg/ml i 2,0 µg/ml) pokazano w tabeli 1. Przedstawione wyniki badań potwierdzają, że zastosowany układ pochłaniania na

węgla aktywnym z orzecha kokosowego i desorpcja przy użyciu mieszaniny dichlorometanu i metanolu (95: 5) zapewnia dobry odzysk pochłoniętego 1-winylo-2-pirolidonu. Wyznaczony średni współczynnik odzysku wynosi 1,00.

W następnym etapie badania wyznaczono objętość próbki powietrza, jaką można pobrać bez straty analitu. W tym celu przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, na które naniesiono (do I warstwy)



Rycina 2. Widmo mas piku t_R 14,65 min dla 1-winylo-2-pirolidonu (NVP), (A) oraz widmo wzorcowej biblioteki (B)

Figure 2. Mass spectrum of peak of t_R 14.65 min for 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) (A) and the spectrum of the reference library (B)

1,0 μg 1-winylo-2-pirolidonu przepuszczono znaną objętość powietrza (10 l). Oznaczano zawartość 1-winylo-2-pirolidonu w I warstwie sorbentu i obliczano odzysk 1-winylo-2-pirolidonu po przepuszczeniu powietrza. Analogicznie wyznaczono optymalną objętość powietrza dla próbek chwilowych (NDSch), ustalając ją na poziomie 1,5 l przepuszczonego powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabelach 2 i 3. Analiza ekstraktów z II warstwy rurek użytych do wyznaczenia optymalnej objętości powietrza do oznaczeń zgodności

z wartościami NDS i NDSch nie wykazała obecności analizowanego związku.

Zaproponowano pobieranie 10 l powietrza do wykonywania oznaczeń. Odzysk analitu wynosi w takim przypadku 97,0%. Dla próbek chwilowych (NDSch) zaleca się pobieranie 1,5 l powietrza z przepływem nie większym niż 0,1 l/min. Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z normą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 dotyczącą zasad pobierania próbek powietrza w środowisku pracy.

Tabela 1. Wyznaczanie współczynnika desorpcji 1-winylo-2-pirolidonu (NVP) z węgla aktywnego z zastosowaniem roztworu dichlorometanu z metanolem (95/5)

Table 1. Determination of the coefficient of 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) desorption from activated coconut charcoal resin with 95/5 dichloromethane/methanol

Badany parametr/Numer serii	Pole powierzchni pików NVP w roztworach o następującym stężeniu, µg/ml			Średnia
	0,1 µg/ml	1 µg/ml	2 µg/ml	
Roztwory porównawcze I	3651	45 101	96 270	
II	3512	46 473	94 349	
III	3625	46 628	96 210	
Średnia	3596	46 067	95 609	1,67
Odchylenie standardowe, S	74	840	1092	
Współczynnik zmienności, CV, %	2,05	1,82	1,14	
Roztwory po desorpcji I	3631	45 003	92 431	
II	3743	45 147	94 186	
III	3648	47 797	94 856	
Średnia	3674	45 982	93 824	2,14
Odchylenie standardowe, S	61	1573	1252	
Współczynnik zmienności, CV, %	1,65	3,42	1,33	
Współczynnik desorpcji	1,02	1,00	0,98	1,00

Tabela 2. Wpływ przepuszczania 10 l powietrza na wymywanie 1-winylo-2-pirolidonu (NVP) zaadsorbowanego na węglu aktywnym

Table 2. The effect of 10 l of air permeation on the elution of 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) adsorbed on activated charcoal

Badane parametry / Numer serii (1,0 µg NVP/próbkę)	Pole powierzchni pików NVP po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l	
	roztwór kontrolny	10 l
I	111 914	110 125
II	113 459	110 936
III	114 897	111 134
IV	115 080	111 654
V	115 107	111 748
VI	115 745	110 090
Średnia	114 367	110 948
Standardowe odchylenie, S	1296	719
Współczynnik zmienności, CV, %	1,13	0,65
Odzysk, %	100,0	97,0

Tabela 3. Wpływ przepuszczania 1,5 l powietrza na wymywanie 1-winylo-2-pirolidonu (NVP) pochłoniętego na węglu aktywnym dla wartości 0,5 NDSCh i 2 NDSCh

Table 3. The effect of 1,5l air passed through on the elution of 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) absorbed on activated charcoal for the values of 0.5 STEL and 2 STEL

Badany parameter/Numer serii	Pole powierzchni pików NVP po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l			
	0,5 NDSCh		2 NDSCh	
	roztwór kontrolny	1,5 l	roztwór kontrolny	1,5 l
I	18 154	18 559	49 575	47 225
II	18 609	19 152	49 714	48 036
III	19 664	19 174	50 270	48 229
IV	20 868	19 785	50 272	48 953
V	21 251	20 468	50 288	49 244
VI	22 123	21 369	50 345	49 314
Średnia	20 112	19 751	50 077	48 500
Standardowe odchylenie, S	1562	1024	339	817
Współczynnik zmienności, CV, %	7,77	5,19	0,68	1,68
Odzysk, %	100,0	98,0	100,0	97,0

Badanie zakresu stosowania, liniowości i precyzji metody analitycznej

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482 opracowywana metoda powinna obejmować zakres stężeń co najmniej $1/10 \div 2$ NDS. Przy założeniach pobierania próbki powietrza o objętości 10 l i desorpcji przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika, a także biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$, zakres oznaczanych stężeń powinien wynosić minimum $0,1 \div 2 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Opisane wyżej warunki oznaczenia chromatograficznego umożliwiły przyjęcie dolnej granicy oznaczania ilościowego na poziomie 0,05 NDS, czyli najniższe stężenie oznaczanego wzorca wyniosło $0,05 \text{ }\mu\text{g/ml}$. W ten sposób wzorce o stężeniach w zakresie $0,05 \div 2,5 \text{ }\mu\text{g/ml}$ umożliwiają objęcie pełnego zakresu badanych stężeń w powietrzu ($0,05 \div 2,5$ NDS). W celu uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono jedenaście roztworów 1-winylo-2-pirolidonu w 95-procentowym dichlorometanie z metanolem. Stężenie 1-winylo-2-pirolidonu w tych roztworach wynosiło odpowiednio: $0,05 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $0,1 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $0,25 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $0,5 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $0,75 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $1,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $1,25 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $1,5 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $1,75 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $2,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $2,5 \text{ }\mu\text{g/ml}$, co przy powyższych założeniach obejmuje w sobie $0,05 \div 2,5$ NDS. Wykonano trzy serie roztworów wzorcowych, które poddano analizie chromatograficznej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4 i na rycinie 3.

Na podstawie uzyskanych danych (tab. 4, ryc. 3) stwierdzono, że w badanym zakresie stężeń wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia 1-winylo-2-pirolidonu mają

charakter liniowy ($r = 0,9990$). Średni współczynnik zmienności 1,62% świadczy o dobrej powtarzalności analiz. Dolna granica badanego zakresu stężeń wynosi $0,05 \text{ }\mu\text{g/ml}$, co przy wyżej opisanych założeniach pobierania próbek i desorpcji odpowiada stężeniu 1-winylo-2-pirolidonu w powietrzu $0,005 \text{ mg/m}^3$, czyli 0,05 proponowanej wartości NDS.

W celu oceny precyzji oznaczeń przygotowano po sześć roztworów wzorcowych 1-winylo-2-pirolidonu w 95-procentowym roztworze dichlorometanu z metanolem na trzech poziomach stężeń: $0,1 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $1,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$; $2,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Współczynniki zmienności dla każdego z poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 2,69%; 0,82% i 1,21%, zaś średnia precyzja zakresu pomiarowego – 1,58%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.

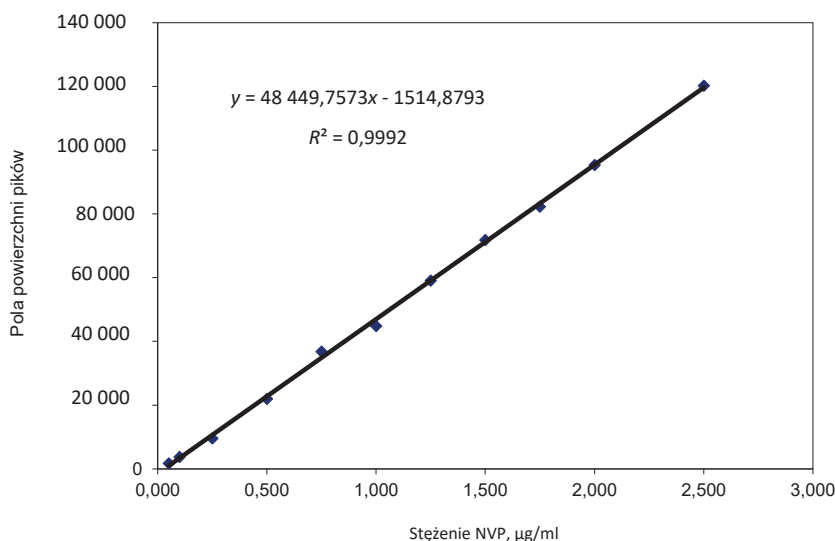
Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość próbek w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym z orzecha kokosowego nanoszono (do I warstwy) roztwór 1-winylo-2-pirolidonu, tak aby jego zawartość w rurce wynosiła $1,0 \text{ }\mu\text{g}$. Rurki umieszczano w zamrażarce (temp. około -20°C) i analizowano w określonych odstępach czasowych po 1 dniu, 4 i 7 dniach. Za każdym razem z próbkami postępowano analogicznie jak w przypadku sprawdzania współczynnika desorpcji i porównywano z próbkami o takim samym stężeniu ($1 \text{ }\mu\text{g/ml}$) przygotowanymi w dniu wykonywania analizy.

Tabela 4. Badanie liniowości metody oznaczania 1-winylo-2-pirolidonu (NVP)

Table 4. Linearity testing of the 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) method

Badane parametry/ Numer serii	Pole powierzchni pików NVP w roztworach o stężeniu, $\mu\text{g/ml}$										
	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,5
I	1696	3943	9612	21 433	36 993	45 965	59 222	71 912	81 923	95 191	119 444
II	1780	3586	9163	21 555	36 743	46 314	58 309	71 388	84 296	96 118	117 105
III	1836	3875	9898	23 077	36 889	42 290	59 685	72 320	80 609	94 842	124 316
Średnia	1771	3801	9558	22 022	36 875	44 856	59 072	71 873	82 276	95 384	120 288
Odchylenie standardowe, S	70	190	371	916	126	2229	700	467	1869	659	3679
Współczynnik zmienności, CV, %	3,98	4,99	3,88	4,16	0,34	4,97	1,19	0,65	2,27	0,69	3,06
Współczynnik nachylenia	37 956	40 743	40 976	47 206	52 697	48 078	50 651	51 356	50 391	51 117	51 571
Średni współczynnik nachylenia		47 522									
Średnie odchylenie standardowe, S		770									
Średni współczynnik zmienności, CV, %		1,62									



Rycina 3. Krzywa kalibracyjna 1-winylo-2-pirolidonu (NVP) w zakresie 0,05 ÷ 2,5 µg/ml
Figure 3. 1-Vinyl-2-pyrrolidone (NVP) calibration curve in the range 0.05–2.5 µg/ml

Tabela 5. Wyniki badania precyzji metody oznaczania 1-winylo-2-pirolidonu (NVP)
Table 5. The results of the precision study of the 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) determination method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików NVP w roztworach o stężeniu, µg/ml		
	0,1 µg/ml	1 µg/ml	2 µg/ml
I	3580	45 718	94 354
II	3646	45 229	94 467
III	3466	45 983	94 868
IV	3717	46 117	96 114
V	3694	46 242	96 408
VI	3712	45 571	97 159
Średnia	3636	45 810	95 562
Odchylenie standardowe, S	98	378	1159
Współczynnik zmienności, CV, %	2,69	0,82	1,21
Średnia precyzja, średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego, %	1,58		

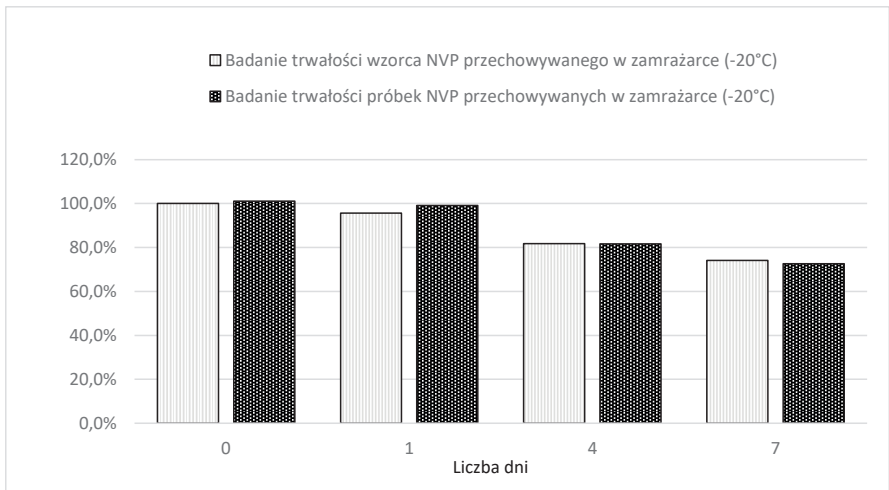
Dodatkowo zbadano trwałość roztworu wzorcowego pośredniego (o stężeniu 0,1 mg/ml) przechowywanego również w zamrażarce (temp. około -20°C). W tym celu w określonych odstępach czasu (po 1 dniu, 4 i 7 dniach) przygotowywano roztwory o stężeniu 1,0 µg/ml, rozcieńczając odpowiednio roztwór z zamrażarki, i porównywano je z analogicznymi roztworami przygotowanymi na bieżąco. Wyniki badań zestawiono na rycinie 4.

Wyniki wykonanych badań wskazują, że zarówno pobrane próbki powietrza, jak i wzorzec podstawowy 1-winylo-2-pirolidonu o stężeniu 10 mg/ml

można przechowywać w zamrażarce (temp. około -20°C) do 24 h.

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji 1-winylo-2-pirolidonu dla ślepych prób. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6.



Rycina 4. Badanie trwałości próbek 1-winylo-2-pirolidonu (NVP) i podstawowego roztworu wzorcowego NVP o stężeniu 1 mg/ml przechowywanych w zamrażarce (-20°C)

Figure 4. Stability testing of 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) samples and the standard solution of NVP at a concentration of 1 mg/ml stored in a freezer (-20°C)

Tabela 6. Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności 1-winylo-2-pirolidonu (NVP)
Table 6. Determination of the detection and quantification limit of 1-vinyl-2-pyrrolidone (NVP)

Wyznaczone parametry	Wartość sygnału prób ślepych (n = 10)	678,98
		749,75
		833,05
		845,55
		744,56
		806,49
		897,51
		836,16
		765,6
		873,39
Średnie pole powierzchni pików (n = 10)		803,104
Odchylenie standardowe, S		67,28
Współczynnik zmienności, CV, %		8,38
Współczynnik kierunkowy krzywej wzorcowej		4849,8
Granica wykrywalności (LOD), µg/ml		0,004
Granica oznaczalności LOQ), µg/ml		0,013

Badanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobackiego* (2004) i normie PN-EN 482. Obliczenia przeprowadzono na podstawie pomiaru sygnałów tła o czasie retencji badanej substancji. Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 0,004 µg/ml i 0,013 µg/ml.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy
- 0,05 ÷ 2,5 µg/ml
(0,005 ÷ 0,25 mg/m³)

	dla próbki powietrza 10 l)
– granica wykrywalności	0,004 µg/ml
– granica oznaczalności	0,013 µg/ml
– współczynnik korelacji	$r = 0,999$
– niepewność rozszerzona metody	10%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania 1-winylo-2-pirolidonu (NVP) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia 1-winylo-2-pirolidonu w badanym zakresie stężeń ($0,05 \div 2,5$ µg/ml)

mają charakter liniowy. Do pochłaniania par 1-winylo-2-pirolidonu z powietrza należy stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego, umieszczony w rurkach szklanych w ilości 100 mg/50 mg. 1-Winylo-2-pirolidon jest desorbowany z węgla przy użyciu 95-procentowego roztworu dichlorometanu z metanolem, a współczynnik desorpcji wynosi 1,00. Pobrane na proponowany sorbent próbki powietrza przechowywane w zamrażarce (-20°C) zachowują trwałość do 24 h. Metoda w wersji przedstawionej w załączniku umożliwia oznaczanie 1-winylo-2-pirolidonu w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od $0,005$ mg/m³, czyli $0,05$ proponowanej wartości NDS.

Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla 1-winylo-2-pirolidonu wobec dichlorometanu, metanolu, 1-metylo-2-pirolidonu, 1-etylo-2-pirolidonu i 1,1,2-trichloroetanu.

PIŚMIENICTWO

Dobecki M. (2004). Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wydanie trzecie poprawione. Łódź: IMP.

ECHA, European Chemicals Agency (2024). 1-Vinyl-2-pyrrolidone. Substance Infocard / Registration dossier / Brief Profile / Candidate list of substances of very high concern awaiting authorisation. <https://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals> [dostęp: 20.10.2024].

European Commission (2003). EUR 20846 EN European Union Risk Assessment Report 1-vinyl-2-pyrrolidone, Vol. 39. S.J. Munn, R. Allanou, F. Berthault i in. (eds.) Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

Gromiec J. (2024). 1-Winylo-2-pirolidon. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 3(121), 95–123. DOI: 10.54215/PiMOSP/3.121.2024.

Harreus A.L., Backes R., Eichler J.O. i in. (2011). 2-Pyrrolidone. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. DOI: 10.1002/14356007.a22_457.pub2.

GESTIS (2024). GESTIS International Limit Values. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance. <http://limitvalue.ifa.dguv.de> [dostęp: 20.10.2024].

Kucharska M., Smuga J., Pisarska A. i in. (2022). 1-Metylo-2-pirolidon. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 2(112), 127–142. DOI: 10.54215/PiMOSP/5.112.2022.

NICNAS, National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (2000). 1-Vinyl-2-pyrrolidone. Priority Existing Chemical (PEC) Report No. 11.

PN-EN 482:2021-08 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania 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.

PubChem (2024). N-Vinyl-2-pyrrolidone. Compound summary. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Vinyl-2-pyrrolidone> [dostęp: 12.04.2024].

Pisarska A., Kucharska M., Smuga J. i in. (2022). 1-Etylo-2-pirolidon. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 2(112), 111–126. DOI: 10.54215/PiMOSP/4.112/2022

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008, s. 1–1389 ze zm.

Yuuji S., Hitoshi Y., Hideto S. i in. (2008). Development of a new production process for N-vinyl-2-pyrrolidone. Bull. Chem. Soc. Japan. 81(4), 449–459. DOI: 10.1246/bcsj.81.449.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1-WINYLO-2-PIROLIDONU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ CHROMATOGRAPHII GAZOWEJ

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania 1-winylo-2-pirolidonu (numer CAS: 88-12-0) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Najmniejsze stężenie 1-winylo-2-pirolidonu, jakie można oznaczać w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,005 \text{ mg/m}^3$.

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

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

3. Terminy i definicje

W niniejszym dokumencie nie wymieniono terminów i definicji.

4. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu par 1-winylo-pirolidonu na węgiel aktywny z orzecha kokosowego, desorpcji roztworem dichlorometan/metanol (95/5, v/v) oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

5. Postanowienia ogólne

5.1. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie ważyc z użyciem wagi analitycznej z dokładnością elementarną co najmniej $0,0002 \text{ g}$.

5.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

6. Odczynniki, roztwory i materiały

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

6.1. 1-Winylo-2-pirolidon

6.2. Dichlorometan

6.3. Metanol

6.4. Roztwór do ekstrakcji

Do kolby miarowej o pojemności 50 ml wprowadzić 2,5 ml metanolu. Kolbę uzupełnić do kreski dichlorometanem.

6.5. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny do chromatografu stosować hel.

6.6. Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) 1-winylo-2-pirolidonu

Kolbę miarową o pojemności 1 ml zważyć, używając wagi wg punktu 7.8, dodać około $0,01 \text{ g}$ 1-winylo-2-pirolidonu (ciecz), ($9,59 \mu\text{l}$), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić kolbę do kreski roztworem do ekstrakcji wg punktu 6.4. Stężenie 1-winylo-2-pirolidonu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 10 mg/ml . Obliczyć stężenie 1-winylo-2-pirolidonu w roztworze.

Roztwór przechowywany w zamrażarce (w szczelnie zamkniętej kolbie) zachowuje trwałość do 24 h.

6.7. Roztwór wzorcowy pośredni 1 (RWP1)

1-winylo-2-pirolidonu (do desorpcji)

Do kolby miarowej o pojemności 1 ml dodać $10 \mu\text{l}$ roztworu wzorcowego podstawowego 1-winylo-2-pirolidonu wg punktu 6.6, a następnie uzupełnić zawartość kolby do kreski roztworem do

ekstrakcji wg punktu 6.4. Stężenie 1-winylo-2-pirolidonu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 100 µg/ml. Obliczyć stężenie 1-winylo-2-pirolidonu w roztworze.

Roztwór przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

6.8. Roztwory wzorcowe pośrednie 2 (RWP2)

1-winylo-2-pirolidonu (do desorpcji)

Do kolby miarowej o pojemności 2 ml dodać 200 µl roztworu wzorcowego pośredniego RWP1 wg punktu 6.7, a następnie uzupełnić kolby do kreski roztworem do ekstrakcji wg punktu 6.4. Stężenie 1-winylo-2-pirolidonu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 10 µg/ml. Obliczyć stężenie 1-winylo-2-pirolidonu w roztworze.

Roztwór przygotować bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

6.9. Roztwory wzorcowe robocze

1-winylo-2-pirolidonu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych 1-winylo-2-pirolidonu do jedenastu wialek o pojemności 2 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego 1-winylo-2-pirolidonu wg punktu 6.8, w mikrolitrach: 5; 10; 25; 50; 75; 100; 125; 150; 175; 200; 250, następnie uzupełnić do objętości 1 ml roztworem do ekstrakcji wg punktu 6.4. Naczynka szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość 1-winylo-2-pirolidonu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,00; 1,25; 1,5; 1,75; i 2,00; 2,50, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $0,005 \div 0,25 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

6.10. Węgiel aktywny z orzecha kokosowego

Stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego. Proponowany sorbent jest gotowy do użytku. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji wg rozdziału 13.

7. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

7.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas

Stosować chromatograf gazowy ze spektrometrem mas.

7.2. Kolby

Stosować kolby miarowe o pojemności: 1 ml, 2 ml i 50 ml.

7.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 1-winylo-2-pirolidonu od substancji współistniejących, a także od piku rozpuszczalnika, np. polarną kolumnę o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,50 µm.

7.4. Mikrostrzykawki

Stosować szklane mikrostrzykawki z igłą do cieczy o pojemności w mikrolitrach: 10; 25; 50; 100; 250; 1000 i 2500.

7.5. Naczynka

Stosować naczynka szklane o pojemności 2 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

7.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 9.

Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

7.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 60 mm, średnicy wewnętrznej 5 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, poli(chloru winylu).

8. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 7.7 umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 6.10, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg punktu 6.10 i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

9. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg wymagań normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbki powietrza przez rurkę pochłaniającą przygotowaną wg rozdziału 8 przepuścić 10 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 1,7 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w zamrażarce zachowują trwałość do 24 h.

10. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielanie 1-winylo-2-pirolidonu od substancji współistniejących, a także od pików rozpuszczalnika. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 7.3 optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

Parametry pracy kolumny INNOWAX (temperatura programowana):

- czas izotermi początkowej 2 min
- temperatura izotermi początkowej 40°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min
- izoterma końcowa 200°C
- czas izotermi końcowej 10,5 min
- strumień objętości helu 1,5 ml/min
- ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 µl
- temperatura 200°C
- podział próbki (*split*) bez podziału
- pojemność dozownika 800 µl.

Parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 200°C
- temperatura źródła jonów 230°C
- temperatura filtra kwadropolowego 150°C
- rodzaj jonizacji elektronami (EI)
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- rejestrowane masy m/z: 27; 41; 42; 55; 56
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune”.

11. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych 1-winylo-2-pirolidonu wg punktu 6.9. Z każdego roztworu wykonać trzykrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików

z uzyskanych chromatogramów i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 1-winylo-2-pirolidonu w roztworach, w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generowania raportów z integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

12. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 9 przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z orzecha kokosowego wg rozdziału 8 do naczynek wg punktu 7.5. Do naczynek dodać po 1 ml roztworu do ekstrakcji wg punktu 6.4. Następnie wykonać oznaczanie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy węgla aktywnego z orzecha kokosowego w warunkach wg rozdziału 10. Z każdego roztworu wykonać trzykrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików z uzyskanych chromatogramów i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość 1-winylo-2-pirolidonu, w mikrogramach, w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości 1-winylo-2-pirolidonu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego z orzecha kokosowego. Zawartość 1-winylo-2-pirolidonu oznaczana w krótszej warstwie węgla aktywnego z orzecha kokosowego nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

13. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do trzech naczynek wg punktu 7.5 wsypać po 100 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, tj. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej przygotowanej wg rozdziału 8. Następnie dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu wzorcowego pośredniego 1-winylo-2-pirolidonu wg punktu 6.8. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 20 min. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml roztworu do ekstrakcji wg punktu 6.4, mieszać

przez 20 min. Analogicznie wykonać po trzy roztwory, dodając 10 µl i 20 µl roztworu wzorcowego pośredniego 1-winylo-2-pirolidonu wg punktu 6.7.

Jednocześnie wykonać oznaczanie 1-winylo-2-pirolidonu w co najmniej trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego pośredniego 1-winylo-2-pirolidonu wg punktu 6.8 do naczynek zawierających po 0,99 ml roztworu do ekstrakcji wg punktu 6.4 oraz po trzy roztwory porównawcze, dodając 10 µl i 20 µl roztworu pośredniego 1-winylo-2-pirolidonu wg punktu 6.7 i uzupełniając do 1 ml roztworem do ekstrakcji wg punktu 6.4. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 10.

Współczynnik desorpcji 1-winylo-2-pirolidonu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - 100\%}{P_p}$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku 1-winylo-2-pirolidonu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_p – średnia powierzchnia piku 1-winylo-2-pirolidonu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1-winylo-2-pirolidonu ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego wg rozdziału 12.

14. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1-winylo-2-pirolidonu (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 1-winylo-2-pirolidonu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- m_2 – masa 1-winylo-2-pirolidonu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- $\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona wg rozdziału 13.