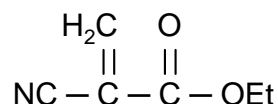


mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

2-Cyjanoakrylan etylu

– metoda oznaczania



Numer CAS: 7085-85-0

Słowa kluczowe: 2-cyjanoakrylan etylu, metoda oznaczania, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: ethyl 2-cyanoacrylate, a determination method, workplace air, HPLC method.

Metoda polega na adsorpcji par 2-cyjanoakrylanu etylu na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym(V), desorpcji mieszaniną kwasu fosforowego w acetonitrylu i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,1 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

2-Cyjanoakrylan etylu (ECA) jest bezbarwną, lepką cieczą o charakterystycznym zapachu stosowaną do produkcji różnego rodzaju klejów (np. super glue) i polimerów. W handlu pojawia się coraz więcej klejów opartych na estrach kwasu 2-cyjanoakrylowego, m.in. metylowym, izopropylowym czy 2-metoksyetylowym. Kleje zawierające estry kwasu 2-cyjanoakrylowego służą do sklejenia: szkła, metali, mas plastycznych, gumy, a także tkanek.

Związek wykazuje silne działanie drażniące na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych.

Ustanowione przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN w 2010 r. wartości dopuszczalnych stężeń dla 2-cyjanoakrylanu etylu wynoszą:

- 1 mg/m³ najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS)
- 2 mg/m³ najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh).

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 2-cyjanoakrylanu etylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną.

Najmniejsze stężenie 2-cyjanoakrylanu etylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,1 mg/m³.

2. Norma powołana

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 adsorpcji par 2-cyjanoakrylanu etylu na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym(V), desorpcji acetonitrylem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, którą w dalszej części procedury nazywa się wodą.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 2-Cyjanoakrylan etylu

Stosować jako substancję wzorcową produkt komercyjny o zawartości 2-cyjanoakrylanu etylu powyżej 95% (m/m).

5.2. Acetonitryl

Stosować acetonitryl wg punktu 4.1.

5.3. Kwas fosforowy

Stosować kwas fosforowy(V), 85-procentowy o gęstości 1,691 ÷ 1,721 g/ml w temperaturze 20 °C.

5.4. Roztwór kwasu fosforowego w acetonitrylu

Stosować roztwór kwasu fosforowego(V) w acetonitrylu o ułamku objętościowym 0,2%.

5.5. Roztwór kwasu fosforowego w wodzie

Stosować roztwór kwasu fosforowego(V) w wodzie o ułamku objętościowym 0,2%.

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml należy odważyć około 30 mg 2-cyanoakrylanu etylu wg punktu 5.1., a następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-cyanoakrylanu etylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 3 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml należy odmierzyć 1 ml roztworu 2-cyanoakrylanu etylu wg punktu 5.6., kolbę uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-cyanoakrylanu etylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 120 µg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.8. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 i 1 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4. i wymieszać. Obliczyć zawartość 2-cyanoakrylanu etylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.6., 5.7. i 5.8. przechowywane w chłodziarce są trwałe 4 dni.

5.9. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym, dwiema warstwami (80 i 40 mg) żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym. Stosowane rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji 2-cyanoakrylanu etylu wg punktu 11.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym i pętlą dozowniczą o pojemności 20 µl oraz elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 2-cyanoakrylanu etylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stalową oktadecylową (C-18) o długości 25 cm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i o uziarnieniu 5 µm, w temperaturze 1 °C.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 5 µl ÷ 2,5 ml.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażonymi w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.6. Kolby pomiarowe

Stosować kolby szklane o pojemności 10 i 25 ml.

6.7. Pipeta szklana

Stosować pipetę do cieczy o pojemności 5 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 5.9., należy przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 6 l/h. Natychmiast po pobraniu próbek powietrza należy naczynka z próbkami obłożone suchym lodem umieścić w zamkniętym pojemniku. W przypadku braku suchego lodu próbki bezpośrednio po pobraniu należy przygotować w następujący sposób: do naczynek wg punktu 6.4. zawierających 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.2. przenieść dłuższą warstwę żywicy XAD-7 wraz z włóknem szklanym poprzedzającym tę warstwę i oddzielnie krótszą warstwę żywicy. Tak przygotowane próbki mogą być transportowane w chłodziarce. Po przetransportowaniu należy niezwłocznie umieścić próbki w zamrażarce.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 2-cyjanoakrylanu etylu od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- | | |
|---|----------|
| – faza ruchoma (acetonitryl: roztwór kwasu fosforowego (V) w wodzie | 45: 45 |
| – strumień objętości fazy ruchomej | 1 ml/min |
| – temperatura kolumny | 1 °C |
| – długość fali analitycznej detektora DAD | 210 nm |
| – dozowanie próbki | 20 µl. |

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 2-cyjanoakrylanu etylu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Doпуска się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza należy oddzielnie przesypać z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9. do naczynek wg punktu 6.4. dłuższą warstwę żywicy XAD-7 pokrytej H_3PO_4 wraz z przegródką z włókna szklanego poprzedzającą obie warstwy i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną wraz z przegródką z włókna szklanego, rozdzielającą obie warstwy. Następnie dodać po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając energicznie ich zawartością co pewien czas. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne roztworu znad

dłuższej warstwy żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym w warunkach określonych wg punktu 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2-cyjanoakrylanu etylu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 2-cyjanoakrylanu etylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie żywicy nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. dodać żywicę XAD-7 pokrytą kwasem fosforowym w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg punktu 5.9., tj. po 80 mg. Następnie strzykawką wg punktu 6.3. dodać po 3 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żywicę. Następnie dodać po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.2. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia w chłodniarce. Przed wykonaniem oznaczenia chromatograficznego kilka razy energicznie wstrząsnąć zawartością naczynek.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, które przygotowuje się przez dodanie strzykawką wg punktu 6.3. do 2 ml roztworu kwasu fosforowego(V) w acetonitrylu wg punktu 5.4. po 3 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5. Oznaczanie badanej substancji należy wykonać wg punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla 2-cyjanoakrylanu etylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików 2-cyjanoakrylanu etylu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2-cyjanoakrylanu etylu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików 2-cyjanoakrylanu etylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 2-cyjanoakrylanu etylu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia 2-cyjanoakrylanu etylu (X) w badanym powietrzu obliczamy w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(c_1 + c_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 2,$$

w którym:

- c_1 – stężenie 2-cyanoakrylanu etylu w roztworze znad dłuższej warstwy żywicy XAD-7 odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- c_2 – stężenie 2-cyanoakrylanu etylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy XAD-7 odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- \bar{V} – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana wg punktu 11.,
- 2 – objętość roztworu użyta do desorpcji (2 ml).

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) oraz z kolumną stalową Nucleosil 100-C18 o wymiarach 250 mm x 4,6 mm i uziarnieniu 5 μ m.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,6 ÷ 12 μ g/ml
(0,1 ÷ 2 mg/m^3 dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności, LOD 0,9 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 2,7 ng/ml
- współczynnik korelacji, R 0,9997
- całkowita precyzja badania, V_c 5,64%
- względna niepewność całkowita 19,31%
- niepewność rozszerzona 38,62%.

JOANNA KOWALSKA

Ethyl 2-cyanoacrylate – a determination method

A b s t r a c t

This determination method is based on the adsorption of ethyl 2-cyanoacrylate vapours on phosphoric acid-treated XAD-7 sampling tubes (80/40 mg sections), desorption with 2 ml of acetonitrile and high performance liquid chromatographic (HPLC/UV) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.1 mg/m^3 .