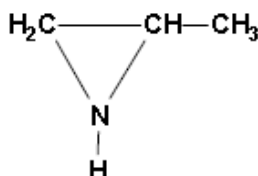


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

2-Metyloazirydyna

– metoda oznaczania



Numer CAS: 479-18-5

Słowa kluczowe: 2-metyloazirydyna, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 2-methylaziridine, a determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

Metoda polega na chemisorpcji zawartej w powietrzu 2-metyloazirydyny na żywicy XAD-2 z naniesionym izotiocyanianem 1-naftyłu, desorpcji *N,N*-dimetyloformamidem i analizie otrzymanego roztworu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Oznaczalność metody wynosi 0,47 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

2-Metyloazirydyna jest bezbarwną, wysoce łatwopalną cieczą o amoniakalnym zapachu. Stosuje się ją jako półprodukt w syntezie organicznej do produkcji: tworzyw sztucznych, klejów, spoiw, pestycydów, farmaceutyków oraz do modyfikacji żywic lateksowych, barwników i włókien sztucznych, a także w przemyśle włókienniczym, papierniczym i fotograficznym.

Z uwagi na lotność par 2-metyloazirydyny narażenie zawodowe na jej działanie może wystąpić podczas produkcji, pakowania lub używania substancji wyprodukowanych z 2-metyloazirydyny.

2-Metyloazirydyna jest substancją rakotwórczą. W warunkach narażenia ostrego 2-metyloazirydyna działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu, działa także drażniąco, powodując poważne uszkodzenia oczu.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 2-metyloazirydyny podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 16 czerwca 2009 r. (DzU nr 105, poz. 873) zmieniającym rozporządzenie z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU nr 217, poz. 1833) wynosi 4,7 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 2-metyloazirydyny w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym.

Najmniejsze stężenie 2-metyloazirydyny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,47 mg/m³.

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 chemisorpcji zawartej w powietrzu 2-metyloazirydyny na żywicy XAD-2 z naniemiesionym izotiocyanianem 1-naftyłu, desorpcji *N,N*-dimetyloformamidem i analizie otrzymanego roztworu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować, o ile nie zaznaczono inaczej, odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, zwaną wodą w dalszej części procedury.

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 laboratoryjnym.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetonitryl

Stosować acetonitryl wg punktu 4.1.

5.2. *N,N*-Dimetyloformamid

Stosować *N,N*-dimetyloformamid wg punktu 4.1.

5.3. Metanol

Stosować metanol wg punktu 4.1.

5.4. 2-Metyloazirydyna

Stosować 2-metyloazirydynę wg punktu 4.1.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 2-metyloazirydyny

Do ważonej kolby pomiarowej o pojemności 5 ml należy odważyć 470 mg 2-metyloazirydyny wg punktu 5.4., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.3. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-metyloazirydyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 94 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.3. i wymieszać. Stężenia 2-metyloazirydyny w tak przygotowanych roztworach wynoszą odpowiednio: 0,94; 1,175; 2,35; 4,7; 9,4 i 18,8 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość 2-metyloazirydyny w 1 ml roztworów.

Roztwory wzorcowe należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym i elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą oznaczenie pochodnej 2-metyloazirydyny, np.: kolumnę stalową oktadecylową o długości 150 mm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i uziarnieniu 5 μ m.

6.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 5 μ l ÷ 2,5 ml.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwi pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Pompa ssąca

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

6.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym, dwiema warstwami (80 i 40 mg) żywicy XAD-2 z naniesionym izotiocyanianem 1-naftyłu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.6. należy przepuścić 10 l badanego powietrza ze stałym, nie większym niż 3 l/h, strumieniem objętości. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2. oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

– temperatura kolumny	23 °C
– faza ruchoma (acetonitryl: woda)	70: 30
– strumień objętości fazy ruchomej	1 ml/min
– długość fali analitycznej detektora spektrofotometrycznego	280 nm
– objętość próbki	10 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu naczynek wg punktu 6.4. przesypać z rurek pochłaniających wg punktu 6.6. dłuższą warstwę żywicy. Następnie dodać kolejno po 5 µl roztworów wg punktu 5.6. Masa 2-metyloazirydiny naniesionej na sorbent w kolejnych naczynkach wynosi: 4,7; 5,875; 11,75; 23,5; 47 i 94 µg. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.2. Naczynka ponownie zamknąć i pozostawić przez co najmniej 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Do chromatografu wprowadzić po 10 µl roztworów uzyskanych po desorpcji. 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 ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych masę 2-metyloazirydiny w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające jej średnie powierzchnie pików pochodnej 2-metyloazirydiny.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza należy przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. i dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.2., następnie naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Wprowadzić do chromatografu roztwór znad sorbenta i wykonać analizę chromatograficzną w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików pochodnej 2-metyloazirydiny wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Masę 2-metyloazirydiny odczytać z krzywej wzorcowej.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia 2-metyloazirydiny (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V},$$

w którym:

m_1 – masa 2-metyloazirydiny z dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa 2-metyloazirydiny z krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano z zastosowaniem chromatografu cieczowego firmy Agilent Technologies serii 1200 z detektorem diodowym (DAD) umożliwiającym oznaczanie przy długości fali $190 \div 950$ nm, z automatycznym podajnikiem próbek, z dozowaniem próbki w zakresie $1 \div 100$ μ l i oprogramowaniem Chemstation sterującym oraz zbierającym dane.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy $4,7 \div 94$ μ g/ml
($0,47 \div 9,4$ mg/m³ dla próbki powietrza 10 l)
- granica wykrywalności, LOD 48,6 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 145,7 ng/ml
- współczynnik korelacji, R 0,9998
- całkowita precyzja badania, V_c 5,06%
- względna niepewność całkowita 20,27%.

ANNA JEŻEWSKA

2-Methylaziridine – a determination method

A b s t r a c t

This method is based on the chemisorption of 2-methylaziridine on XAD-2 resin coated with 1-naphthylisothiocyanate. The 2-methylaziridine derivative formed is subsequently desorbed with *N,N*-dimethylformamide. The obtained solution is analyzed with HPLC with UV detection.

The working range is 0.47 to 9.4 mg/m³ for a 10 l air sample.