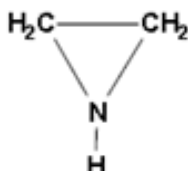


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Azirydyna

– metoda oznaczania



Numer CAS: 151-56-4

Słowa kluczowe: azirydyna, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: aziridine, a determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

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

Oznaczalność metody wynosi 0,062 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Azirydyna jest bezbarwną, łatwopalną cieczą o intensywnym amoniakalnym zapachu. Przemysłowo jest otrzymywana w wyniku reakcji chlorowodoru 2-chloroetyloaminy lub wodorosiarczanu 2-aminoetylu z wodorotlenkiem sodu.

Azirydyna bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, dobrze w metanolu, etanolu i eterze dietylowym. Jest stosowana głównie do produkcji polietylenoiminy, którą używa się w przemyśle kosmetycznym (w szamponach, odżywkach do włosów i kosmetykach modelujących włosy), w przemyśle papierniczym, farmaceutycznym i tekstylnym oraz do produkcji klejów i lakierów, a także do produkcji trietylenomelaminy i tauryny (kwasu 2-aminoetanosulfonowego).

Narażenie zawodowe na azirydynę może wystąpić podczas syntezy substancji lub jej polimeryzacji, jak również podczas przetwórstwa i stosowania polimerów.

Azirydyna jest substancją żrącą, rakotwórczą i mutagenną – może powodować dziedziczne wady genetyczne, działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) azirydyny 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 0,62 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

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

Najmniejsze stężenie azirydyny, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,062 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 azirydyny na żywicy XAD-2 z naniesionym izotiocyjanianem 1-naftyłu, desorpcji *N,N*-dimetyloformamidem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

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, którą nazywa się 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. Azirydyna

Stosować azirydynę wg punktu 4.1.

5.3. *N,N*-Dimetyloformamid

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

5.4. Metanol

Stosować metanol wg punktu 4.1.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy azirydyny

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml należy odważyć 124 mg azirydyny wg punktu 5.2., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie azirydyny w tak przygotowanym roztworze wynosi 12,4 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; 0,2; 0,4; 0,6; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.4. i wymieszać. Stężenia azirydyny w tak przygotowanych roztworach wynoszą odpowiednio: 0,124; 0,248; 0,496; 0,744; 1,24 i 2,48 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość azirydyny w 1 ml roztworów.

Roztwory wzorcowe robocze 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 azirydyny, 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 \div 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 umożliwia 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 mg 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 przez co najmniej 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2. oznaczanie 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 azirydiny naniesionej na sorbent w kolejnych naczynkach wynosi: 0,62; 1,24; 2,48; 3,72; 6,2 i 12,4 µg. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.3. Naczynka ponownie zamknąć i pozostawić na 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 $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych masę azirydiny w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające jej średnie powierzchnie pików pochodnej azirydiny.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę żywicy z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.4. i dodać strzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu wg punktu 5.3., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie 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 azirydiny wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Masę azirydiny odczytać z krzywej wzorcowej.

11. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenia azirydiny (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 azirydyny z dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa azirydyny 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 ÷ 950 nm, z automatycznym podajnikiem próbek, z dozowaniem próbki w zakresie 1 ÷ 100 μ l i oprogramowaniem Chemstation sterującym oraz zbierającym dane.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,62 ÷ 12,4 μ g/ml
(0,062 ÷ 1,24 mg/m^3 dla próbki powietrza 10 l)
- granica wykrywalności, LOD 1,16 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 3,49 ng/ml
- współczynnik korelacji, R 0,9998
- całkowita precyzja badania, V_c 5,67%
- względna niepewność całkowita 16,68%.

ANNA JEŻEWSKA

Aziridine – a determination method

Abstract

The method is based on the chemisorption of aziridine on XAD-2 resin coated with 1-naphthylisothiocyanate. The aziridine derivative formed is subsequently desorbed with *N,N*-dimethylformamide. The obtained solution is analyzed with HPLC with UV detection. The working range is 0.062 to 1.24 mg/m^3 for a 10 l air sample.