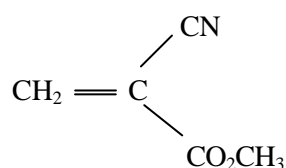


mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

2-Cyjanoakrylan metylu – metoda oznaczania

Numer CAS: 137-05-3



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

Key words: methyl 2-cyanoacrylate, determination method, workplace air, HPLC method.

Metoda polega na adsorpcji par 2-cyjanoakrylanu metylu na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym, desorpcji mieszaniną kwasu fosforowego (0,2%, v/v) w acetonitrylu i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,2 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

2-Cyjanoakrylan metylu (MCA) jest bezbarwną, lepłą cieczą o charakterystycznym zapachu. Znajduje on zastosowanie do produkcji różnego rodzaju klejów (np. Super Glue) i polimerów. Na rynku pojawia się coraz więcej klejów opartych na estrach kwasu 2-cyjanoakrylowego m.in. etylowym, izopropylowym i 2-metoksyetylowym. Kleje zawierające estry kwasu 2 cyjanoakrylowego służą do sklejanego szkła, metali, mas plastycznych, gumy, a także tkanek.

2-Cyjanoakrylan metylu w warunkach zawodowych wchłania się do organizmu przez drogi oddechowe i skórę. Jest związkiem działającym drażniąco na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych.

Wartości normatywne 2-cyjanoakrylanu metylu podane w rozporządzeniu ministra gospodarki i pracy z dnia 10 października 2005r. zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. wynoszą: NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) – 2 mg/m³ i NDSCh (najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe) – 4 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

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

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

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 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 metylu na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym, desorpcji roztworem 0,2-procentowym kwasu fosforowego w acetonitrylu 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.

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 metylu

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

5.2. Acetonitryl

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Kwas fosforowy

Stosować kwas fosforowy stężony 85-procentowy (m/m).

5.4. Woda destylowana o czystości do HPL

Stosować wodę destylowaną o czystości do HPLC.

5.5. Roztwór kwasu fosforowego w acetonitrylu

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

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 25 ml należy odmierzyć około 6 mg 2-cyjanoakrylanu metylu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem 0,2-procentowym H_3PO_4 w acetonitrylu wg punktu 5.5. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-cyjanoakrylanu metylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 0,24 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 ml i 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.5. i wymieszać. Obliczyć zawartość 2-cyjanoakrylanu metylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

5.8. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 5 ml odmierzyć około 24 mg 2-cyjanoakrylanu metylu wg punktu 5.1., kolbę zważyć ponownie, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.5. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-cyjanoakrylanu metylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 4,8 mg/ml. Obliczyć dokładnie zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.6., 5.7. i 5.8. przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 5 dni.

5.9. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane, wypełnione rozdzielonymi i ograniczonymi przegródką z włókna szklanego dwiema (80 i 40 mg) warstwami żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym. Stosowane rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji 2-cyjanoakrylanu metylu wg rozdziału 11.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym UV/VIS i pętlą dozowniczą o pojemności 20 μ l oraz elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 2-cyjanoakrylanu metylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stalową Nucleosil 100-C18, zanurzoną w kąpeli wodnej z lodem (temp. 0 °C), o długości 25 cm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i uziarnieniu 5 μ m.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 100; 500; 1000 i 2500 μ l.

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 pobranie roztworu bez otwierania naczynek.

6.5. Pompa ssąca

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

6.6. Kolby pomiarowe

Stosować kolby szklane o pojemności: 5; 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-04008-7:2002/Az1:2004. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 5.9. przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 100 ml/min. Pobrane próbki przechowywane w zamrażarce są trwałe 4 dni. Zaleca się przewożenie próbek w lodówce z suchym lodem (obniżona wilgotność). Próbki przechowywane w chłodziarce w postaci przesypanej z rurki pochłaniającej żywicy zalanej roztworem do desorpcji wg punktu 5.5. są trwałe 4 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

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

- faza ruchoma ACN/H₂O/H₃PO₄ (44/56/0,2; v/v/v)
- przepływ fazy ruchomej 1,0 ml/min
- temperatura kolumny 0 °C (kolumna w kąpieli wodnej z lodem)
- długość fali analitycznej 220 nm
- pętla dozownicza 20 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.7. 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 zawartość 2-cyjanoakrylanu metylu w 1 ml roztworów wzorcowych w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie dłuższą warstwę żywicy XAD-7 pokrytej H₃PO₄ wraz z przegródką z włókna szklanego poprzedzającą tę warstwę i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną wraz z przegródką z włókna szklanego rozdzielającą obie warstwy z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9. do naczynek wg punktu 6.4. Następnie dodać po 2 ml roztworu kwasu fosforowego w acetonitrylu wg punktu 5.5., 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 rozdziału 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2-cyjanoakrylanu metylu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 2-cyjanoakrylanu metylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy. Jeżeli ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie żywicy przekracza 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, wówczas wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek przygotowanych wg punktu 6.4. dodać żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg punktu 5.9., tj. po 80 mg. Następnie dodać po 5 µl roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.8. mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żywicę. Następnie dodać po 2 ml roztworu kwasu fosforowego w acetonitrylu wg punktu 5.5. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia w chłodziarce. 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 do 2 ml roztworu kwasu fosforowego w acetonitrylu wg punktu 5.5. po 5 µl roztworu do wyznaczenia współczynnika desorpcji wg punktu 5.8. mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg rozdziału 10.

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

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 2-cyjanoakrylanu metylu na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2-cyjanoakrylanu metylu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików 2-cyjanoakrylanu metylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 2-cyjanoakrylanu metylu (\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 metylu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 2,$$

w którym:

- m_1 – masa 2-cyjanoakrylanu metylu w roztworze znad dłuższej warstwy żywicy odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach

- m_2 – masa 2-cyanoakrylanu metylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg rozdziału 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Gynkotek z detektorem UV/VIS model RF 2000 z kolumną stalową Nucleosil 100-C18, 250 mm x 4,6 mm, 5 μ m.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności: $x_{gw} = 1,3$ ng/ml
- granica oznaczania ilościowego: $x_{ozn} = 4,4$ ng/ml
- współczynnik korelacji: $R = 0,9996$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,23\%$
- niepewność całkowita metody: 19,21%.

JOANNA KOWALSKA

Methyl 2-cyanoacrylate – determination method

A b s t r a c t

The determination method is based on the adsorption of methyl 2-cyanoacrylate vapours on phosphoric acid-treated XAD-7 sampling tubes (80/40 mg sections), desorption with 2 ml of 0.2%(v/v) phosphoric acid in acetonitrile and high performance liquid chromatographic (HPLC/UV) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.2 mg/m³.