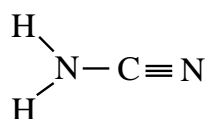


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Cyjanamid

– metoda oznaczania

Numer CAS: 420-04-2



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

Key words: cyanamide, determination method, workplace air, liquid chromatographic analysis.

Metoda polega na pobieraniu zawartego w powietrzu cyjanamidu na sorbent – żywicę XAD-2 z naniesionym izotiocyjanianem 1-naftyłu, desorpcji acetonitrylem otrzymanej pochodnej cyjanamidu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,09 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Cyjanamid jest prawie bezwonnym, krystalicznym ciałem stałym, które dobrze rozpuszcza się w wodzie, alkoholach i eterze. Jest substancją palną. Pod wpływem grzania lub palenia rozkłada się, tworząc ditlenek azotu, amoniak i cyjanowodor.

Cyjanamid jest stosowany nie tylko do produkcji melaminy, lecz także jako fumigant (preparat do zadymiania), środek do czyszczenia metali, rafinacji kruszców (rudy metali), środek zabezpieczający papier, dodatek do cementu, do produkcji gumy syntetycznej i do produkcji leków: antyhistaminowych, obniżających ciśnienie krwi, uspokajających i antykonceptyjnych. Cyjanamid i jego sól wapniowa były używane w latach 70. jako środki terapeutyczne do leczenia choroby alkoholowej. W Polsce cyjanamid nie jest produkowany.

Narażenie zawodowe na cyjanamid występuje głównie w zakładach chemicznych przy produkcji oraz przetwarzaniu cyjanamidu, a także w rolnictwie podczas rozsiewania nawozów sztucznych. Cyjanamid może być wchłaniany do organizmu człowieka drogą pokarmową, inhalacyjną i przez skórę.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 201,

poz. 1674 wraz z załącznikiem wydanym dnia 14 października 2005 r.) cyjanamid jest sklasyfikowany jako substancja toksyczna (T); działa toksycznie po połknięciu (R25), szkodliwa (Xn); działa szkodliwie w kontakcie ze skórą (R21), drażniąca (Xi); działa drażniąco na oczy i skórę (R36/38); może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą (R43).

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń podane w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 30 sierpnia 2007 r. (DzU nr 161, poz. 1142) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833) dla cyjanamidu wynoszą: NDS – 0,9 mg/m³ i NDSCh – 1,8 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

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

Najmniejsze stężenie cyjanamidu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,09 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 pobieraniu zawartego w powietrzu cyjanamidu na sorbent – żywicę XAD-2 z naniesionym izotiocyjanianem 1-naftyłu, desorpcji acetonitrylem otrzymanej pochodnej cyjanamidu 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.

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 utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetonitryl

Stosować acetonitryl wg punktu 4.1.

5.2. Cyjanamid

Stosować cyjanamid wg punktu 4.1.

5.3. Izotiocyanian 1-naftyłu

Stosować izotiocyanian 1-naftyłu wg punktu 4.1.

5.4. Metanol

Stosować metanol wg punktu 4.1.

5.5. Woda

Stosować wodę do HPLC.

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy cyjanamidu

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml należy odważyć 216 mg cyjanamidu wg punktu 5.2., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie cyjanamidu w tak przygotowanym roztworze wynosi 21,6 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.7. Roztwór izotiocyanianu 1-naftyłu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć około 800 mg izotiocyanianu 1-naftyłu wg punktu 5.3., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.1. i dokładnie wymieszać. Stężenie izotiocyanianu 1-naftyłu w tak przygotowanym roztworze wynosi 80 mg/ml.

5.8. 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 5.6., a następnie odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu izotiocyanianu 1-naftyłu wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 5.1. i wymieszać. Stężenie cyjanamidu wynosi od $0,216 \div 4,32$ mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość cyjanamidu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.6., 5.7. i 5.8. przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach w chłodziarce są trwale przez co najmniej 14 dni.

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 cyjanamidu, np.: kolumnę stalową Ultra C18 o długości 15 cm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i uziarnieniu 5 μ m.

6.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności od 5 do 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 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 dwiema warstwami (80 i 40 mg) żywicy XAD-2 z naniesionym izotiocyanianem 1-naftyłu, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym.

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 12 l badanego powietrza ze stałym, nie większym niż 6 l/h, strumieniem objętości. Przy pobieraniu próbek powietrza w celu oceny zgodności z wartością NDSCh, należy pobrać 1,5 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 6 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 14 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

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

- przepływ fazy ruchomej 1,5 ml/min
- temperatura kolumny 25 °C
- długość fali analitycznej detektora UV 220 nm
- dozowanie próbki 50 µl
- faza ruchoma o składzie programowanym (tab. 1)

Tablica 1.

Faza ruchoma o składzie programowanym

Czas, min	Acetonitryl	Woda
0 ÷ 3	20	80
3 ÷ 6	100	0
6 ÷ 10	20	80

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu naczynek wg punktu 6.4. przesypać z rurek pochłaniających wg punktu 6.6. dłuższą warstwę sorbentu. Następnie dodać kolejno po 5 µl roztworów wg punktu 5.8. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.1. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 60 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Stężenia substancji badanej w tak otrzymanych roztworach wynoszą: 0,54; 0,675; 1,35; 2,7; 5,4 i 10,8 µg/ml.

Do chromatografu wprowadzić po 50 µl roztworów uzyskanych po desorpcji. Z każdego roztworu wzorcowego należy dwukrotnie wykonać 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 stężenie cyjanamidu w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików pochodnej cyjanamidu.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przenieść z rurki pochłaniającej do naczynka wg punktu 6.4. włókno szklane i I warstwę sorbentu a do drugiego naczynka przesypać II warstwę sorbentu i dodać za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.3. po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.1., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie wprowadzić do chromatografu badaną próbkę 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 cyjanamidu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Stężenie cyjanamidu w próbce odczytać z krzywej wzorcowej.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie cyjanamidu 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. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia cyjanamidu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

- c_1 – stężenie cyjanamidu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr
- c_2 – stężenie cyjanamidu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- 2 – objętość rozpuszczalnika użytego do desorpcji, w mililitrach.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy Elite LaChrome z detektorem spektrofotometrycznym UV, z chromatograficznym systemem akwizycji i analizy danych EZ Chrom Elite. Do pobierania próbek powietrza stosowano rurki szklane o wymiarach 6 x 70 mm wypełnione żywicą XAD-2 (80; 40 mg) o zawartości 10% izotiocyjanianu 1-naftyłu, firmy SKC nr kat. 226-30-18.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań, uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: $0,54 \div 10,8 \mu\text{g/ml}$ ($0,09 \div 1,8 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności, x_{gw} : $0,0728 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : $0,2428 \mu\text{g/ml}$

- współczynnik korelacji, R : 0,9999
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,65%
- niepewność całkowita metody: 12,31%.

ANNA JEŻEWSKA

Cyanamide – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the chemisorption of cyanamide on XAD-2 resin coated with 1-naphthylisothiocyanate. The cyanamide derivative formed was subsequently desorbed with acetonitrile and analysed by HPLC with UV detection.

The determination limit of the method is 0.09 mg/m³.