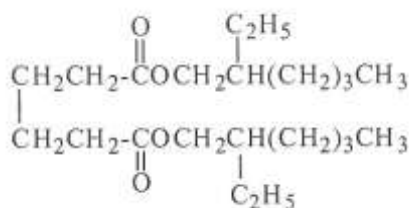


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Adypinian 2-dietyloheksylu – metoda oznaczania

Numer CAS: 103-23-1



Słowa kluczowe: adypinian 2-dietyloheksylu, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: di(2-ethylhexyl)adipate, DEHA, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na osadzeniu aerozolu adypinianu 2-dietyloheksylu na filtrze PTFE, wymyciu metanolem i analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 40 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Adypinian 2-dietyloheksylu (DEHA) jest bezbarwną lub lekko bursztynową oleistą cieczą o lekko aromatycznym zapachu. Otrzymywany jest w wyniku reakcji kwasu adypinowego i 2-etyloheksan-1-olu w obecności kwasu siarkowego.

Adypinian 2-dietyloheksylu (DEHA) stosowany jest głównie jako plastyfikator przy produkcji nitrocelulozy i kauczuku syntetycznego oraz przy produkcji i przetwórstwie polichlorku winylu, polistyrenu i innych polimerów. Używany jest również jako rozpuszczalnik i składnik smarów stosowanych w lotnictwie, a także w przemyśle kosmetycznym do produkcji wosków, pomadek, cieni do powiek, zmywaczy do paznokci i olejków kąpielowych.

Narażenie zawodowe na aerozole DEHA dotyczy przede wszystkim osób zatrudnionych przy jego produkcji oraz stosowaniu, głównie jako plastyfikatora przy produkcji wyrobów z PCV, w tym folii żywnościowych.

Ze względu na dość powszechne stosowanie DEHA ocenia się, że liczba osób narażonych na działanie tego związku w Polsce może wynosić kilka tysięcy.

W warunkach narażenia zawodowego DEHA może wchłaniać się do organizmu przez drogi oddechowe i skórę.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla adypinianu 2-dietyloheksylu nie zostały w Polsce dotychczas ustalone. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zatwierdził dla adypinianu 2-dietyloheksylu wartość NDS wynoszącą 400 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości adypinianu 2-dietyloheksylu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Najmniejsze stężenie adypinianu 2-dietyloheksylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 40 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 osadzeniu aerozolu adypinianu 2-dietyloheksylu na filtrze politetrafluoroetylenowym, wymyciu metanolem 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. Adypinian 2-dietyloheksylu

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Metanol

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 650 μ l (około 600 mg) adypinianu 2-dietyloheksylu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie adypinianu 2-dietyloheksylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 60 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25 ml; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. i wymieszać. Zawartość adypinianu 2-dietyloheksylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 1,2; 1,5; 3; 6; 12 i 24 mg. Obliczyć dokładną zawartość adypinianu 2-dietyloheksylu w 1 ml każdego roztworu.

5.6. Roztwór do wyznaczenia współczynnika odzysku

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml dodać około 6 g adypinianu 2-dietyloheksylu wg punktu 5.1., następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi około 600 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.4., 5.5. i 5.6. przechowywane w chłodziarce są trwale przez co najmniej 20 dni.

5.7. Filtry

Stosować filtry politetrafluoroetylenowe (PTFE) o średnicy 37 mm i o grubości 0,45 μ m. Każdą nową partię filtrów należy zbadać wg rozdziału 11., ustalając warunki odzysku dla oznaczanego związku.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową umożliwiającą dzielenie próbek.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział adypinianu 2-dietyloheksylu od metanolu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym poli(5% fenylo)-metylosiloksanem, o grubości filmu 0,25 μ m.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 250; 1000 i 2500 μ l.

6.4. Pipeta szklana

Stosować pipetę do cieczy o pojemności 5 ml.

6.5. Kolby stożkowe

Stosować wyposażone w korki kolby stożkowe Erlenmayera o pojemności 25 ml.

6.6. Pompa ssąca

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

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 filtr wg punktu 5.7. umieszczony w oprawce należy przepuścić 150 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 60 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 14 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział adypinianu 2-dietyloheksylu od metanolu oraz substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 60 °C przez 1 min
 - przyrost temperatury 30 °C/min
 - temperatura końcowa 280 °C przez 3 min
- temperatura dozownika 240 °C
- temperatura detektora 290 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 100 :1.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. 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 adypinianu 2-dietyloheksylu 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 oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza filtr przenieść do kolby wg punktu 6.5. Następnie dodać pipetą wg punktu 6.4. 5 ml metanolu wg punktu 5.2., kolbę zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając jej zawartością co pewien czas. Następnie pobrać 1 µl roztworu z nad filtra i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg rozdziału 8. Wykonać dwukrotny pomiar.

Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików adypinianu 2-dietyloheksylu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Zawartość adypinianu 2-dietyloheksylu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

W pięciu kolbach wg punktu 6.5. umieścić filtry wg punktu 5.7. Na każdy filtr nanieść po 100 µl roztworu wg punktu 5.6. i pozostawić do wyschnięcia filtrów. W szóstej kolbie przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko filtr. Następnie dodać pipetą wg punktu 6.4. po 5 ml metanolu wg punktu 5.2. Kolby zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartość co pewien czas.

Jednocześnie wykonać oznaczenie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 5 ml metanolu wg punktu 5.2. po 100 µl roztworu wg punktu 5.6. Oznaczenie badanej substancji wykonać wg rozdziału 10.

Współczynnik odzysku dla adypinianu 2-dietyloheksylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku adypinianu 2-dietyloheksylu na chromatogramach roztworów po ekstrakcji
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji adypinianu 2-dietyloheksylu na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia piku adypinianu 2-dietyloheksylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników odzysku dla adypinianu 2-dietyloheksylu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii filtrów.

12. Obliczanie wyniku oznaczenia

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

$$X = \frac{5 \cdot m}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000,$$

w którym:

- m – masa adypinianu 2-dietyloheksylu w roztworze znad filtra odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- 5 – całkowita objętość badanego roztworu
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez filtr, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczonego wg rozdziału 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent-Technologies model 6890 N z systemem komputerowym i programem ChemiStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną HP-5 o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym poli(5% fenylo)-metylosiloksanem, o grubości filmu 0,25 µm.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: $1,2 \div 24 \text{ mg/ml}$ ($40 \div 800 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza 150 l)
- wydajność odzysku: 100%
- granica wykrywalności: $x_{gw} = 1,27 \text{ }\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $x_{ozn} = 4,23 \text{ }\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji: $R = 0,9998$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,18\%$
- niepewność całkowita metody: 10,70%.

ANNA JEŻEWSKA

Di(2-ethylhexyl)adipate – determination method

A b s t r a c t

This method is based on the deposition of di(2-ethylhexyl)adipate aerosols on a PTFE filter, extraction with methanol and a gas chromatographic (GC-FID) analysis of the obtained solution.

The determination limit of the method is 40 mg/m^3 .