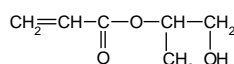


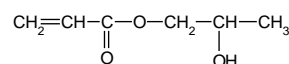
mgr inż. MAŁGORZATA KUCHARSKA
dr WIKTOR WESOŁOWSKI
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
90-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

Akrylan hydroksypropylu (mieszanka izomerów) – metoda oznaczania

Numer CAS:



nr CAS: 2918-23-2



nr CAS: 999-61-1

Słowa kluczowe: akrylan hydroksypropylu, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: hydroxypropyl acrylate, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń akrylanu hydroksypropylu (HPA) w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji par akrylanu hydroksypropylu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,2 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne akrylanu hydroksypropylu (1-akrylan-1,2-propanodiolu, 2-akrylan-1,2-propanodiolu, akrylan beta-hydroksypropylu, monoakrylan glikolu propylenowego, ester 2-hydroksypropylowy kwasu akrylowego, akrylan 2-hydroksy-1-propylu i HPA):

– wzór sumaryczny	C ₆ H ₁₀ O ₃
– masa cząsteczkowa	130,2
– temperatura topnienia	-30 °C
– temperatura wrzenia	225 °C (1013 hPa)
– gęstość względna	1,06 (w temp. 20 °C, woda = 1)
– gęstość względna par	4,5 (powietrze = 1)
– prężność par	5 Pa w temp. 20 °C
– stężenie pary nasyconej	280 mg/m ³ (wyliczone)
– rozpuszczalność w wodzie	miesza się z wodą
– temperatura samozapłonu	210 °C

– temperatura zapłonu	65 °C 100 °C – metoda tygła otwartego i 97 °C – metoda tygła zamkniętego (ACGIH 2002)
– granice wybuchowości z powietrzem	1,8% – dolna
– reaktywność	może ulegać spontanicznej polimeryzacji w temp. > 25 °C, także pod wpływem działania promieni UV; rozkłada się podczas ogrzewania, powodując powstawanie gryzących dymów zawierających kwas akrylowy i akroleinę; reaguje z mocnymi kwasami i azotanami
– klasyfikacja i oznakowanie:	T – substancja toksyczna; R23/24/25 działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; C – substancja żrąca; R34 – powoduje oparzenia; R43 – może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.

Akrylan hydroksypropylu (1-akrylan-1,2-propanodiolu; 2-akrylan-1,2-propanodiolu; akrylan beta-hydroksypropylu; monoakrylan glikolu propylenowego; ester 2-hydroksypropylowy kwasu akrylowego; akrylan 2-hydroksy-1-propylu, HPA) jest mieszaniną dwóch izomerów: akrylanu 2-hydroksypropylu oraz akrylanu 2-hydroksy-1-metyloetylu. Wynika to z dwóch możliwości przyłączenia kwasu akrylowego do propano-1,2-diolu (glikolu propylenowego).

Akrylan hydroksypropylu jest stosowany do produkcji żywic termoutwardzalnych, w syntezie organicznej jako substrat lub półprodukt, w mieszaninie z innymi pochodnymi akrylowymi w przemyśle skórzanym, tekstylnym, papierniczym oraz przy produkcji farb, lakierów i klejów jako czynnik wiążący, a także w produkcji hydrożelowych szkielek kontaktowych. Spolimeryzowany HPA wraz z dodatkiem uretanów stanowi wypełnienia stomatologiczne.

Proponowana w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) akrylanu hydroksypropylu w powietrzu środowiska pracy wynosi 2,8 mg/m³, zaś wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 6 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń akrylanu hydroksypropylu (HPA) w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Metoda została opracowana do oznaczania mieszaniny izomerów HPA (nr CA: 25584-83-2), ale może być również zastosowana do oznaczania poszczególnych izomerów: akrylanu 2-hydroksypropylu (nr CAS: 999-61-1) oraz akrylanu 2-hydroksy-1-metyloetylu.

Najmniejsze stężenie akrylanu hydroksypropylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie, 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 akrylanu hydroksypropylu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe 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 toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. 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. Akrylan hydroksypropylu

Stosować wg punktu 4.

5.2. Dichlorometan

Stosować wg punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Hel należy stosować jako gaz nośny.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy akrylanu hydroksypropylu

Zważyć kolbę pomiarową o pojemności 10 ml dodać 9,6 μ l (około 10 mg) akrylanu hydroksypropylu i zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić dichlorometanem wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie akrylanu hydroksypropylu w roztworze.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w zamrażalniku chłodziarki w szczelnie zamkniętej kolbie zachowuje trwałość przez 14 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze akrylanu hydroksypropylu

Do dziewięciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.4. w mikrolitrach: 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 50 i 75, następnie uzupełnić dichlorometanem wg punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość akrylanu hydroksypropylu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 50 i 75. Roztwory wg punktu 5.5. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,5 \div 1$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze 160 C. Dla każdej nowej partii węgla należy wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem MSD

Stosować chromatograf gazowy z detektorem masowym, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm masowych oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział izomerów akrylanu hydroksypropylu, dichlorometanu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. średniopolarną kolumnę o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm .

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłą do cieczy o pojemności w mikrolitrach: 1, 10; 25; 50; 100; 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 100 mg węgla według punktu 5.6. i 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2.

6.6. Pompa

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 20 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 60 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, polichlorku winylu lub inne rurki równoważne dostępne w handlu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg węgla wg punktu 5.6., umieścić na nim przegródkę, a następnie wsypać 100 mg węgla i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy węgla. Następnie przepuścić 10 l ($0,010 \text{ m}^3$) badanego powietrza ze strumieniem objętości do 20 l/h i rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Przechowywane

w zamrażalniku chłodziarki pobrane próbki zachowują trwałość przez co najmniej 14 dni, ale nie dłużej niż 30 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

- a) parametry pracy kolumny DB-5MS:
- temperatura programowana:
 - temperatura izotermi początkowej 60 °C
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - szybkość przyrostu temperatury 10 °C/min
 - temperatura izotermi końcowej 120 °C
 - czas izotermi końcowej 1 min
 - ciśnienie – tryb stałego przepływu
 - izobara początkowa 28 kPa
 - przepływ liniowy 30 cm/s
 - strumień objętości 0,7 ml/min,
- b) parametry dozownika:
- podział strumienia dozowanego *splitless*
 - objętość dozowanej cieczy 1 µl
 - temperatura 220 °C
 - pojemność dozownika 900 µl,
- c) parametry detektora MSD:
- temperatura (*transferline*) 200 °C
 - tryb pracy SIM
 - rejestrowane masy w SIM'ie 55,0; 58,0; 59,0; 75,0; 85,0; 86,0; 99,0; 100,0 jma.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego w warunkach wg punktu 9., odczytać powierzchnie pików izomerów substancji według wskazań integratora i obliczyć dla każdego roztworu średnie arytmetyczne dla każdego izomeru. Różnice między wynikami pomiarów a wartościami średnimi nie powinny być większe niż 5% tych wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości akrylanu hydroksypropylu wyrażone w mg w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im sumy powierzchni pików izomerów substancji.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml

dichlorometanu wg punktu 5.2. Igły usunąć a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu z nad dłuższej warstwy węgla i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora, obliczyć sumę powierzchni dla obu izomerów. Zawartość akrylanu hydroksypropylu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości substancji w roztworze z nad krótszej warstwy węgla. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 100 mg węgla wg punktu 5.6. i następnie dodać mikrostrzykawką po 30 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg węgla i 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 30 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4. do naczynek zawierających po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2.

Współczynnik desorpcji akrylanu hydroksypropylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

– P_a – średnia z sumy powierzchni pików akrylanu hydroksypropylu z chromatogramów roztworu po desorpcji

– P_o – średnia z sumy powierzchni pików o czasach retencji izomerów akrylanu hydroksypropylu z chromatogramów roztworu kontrolnego

– P_p – średnia z powierzchni pików akrylanu hydroksypropylu z chromatogramów roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji akrylanu hydroksypropylu (d) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie akrylanu hydroksypropylu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot d},$$

w którym:

- m_1 – masa akrylanu hydroksypropylu w roztworze z nad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa akrylanu hydroksypropylu w roztworze z nad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona wg punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent HP-6890 z detektorem masowym (MSD) wyposażony w kolumnę DB-5MS o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_g : 0,033 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} : 0,11 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący

liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,999

- całkowita precyzja badania, V_c : 5,06%
- niepewność całkowita metody: 18,36%.

MALGORZATA KUCHARSKA, WIKTOR WESOŁOWSKI

Hydroxypropyl acrylate – determination method

Abstract

The method is based on the adsorption of hydroxypropyl acrylate on charcol, desorption with dichloromethane and gas chromatographic (GC-MSD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.2 mg/m^3 .