

Akrylan 2-etyloheksylu

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną¹

2-Ethylhexyl acrylate

Determining 2-ethylhexyl acrylate in workplace air with gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID)

mgr AGATA WZIĄTEK

e-mail: agat@imp.lodz.pl

mgr inż. KATARZYNA JANOSZKA

e-mail: katjan@imp.lodz.pl

dr JAN GROMIEC

e-mail: jpgrom@imp.lodz.pl

Instytut Medycyny Pracy

in. prof. dr. med. Jerzego Nofera

91-348 Łódź

ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS: 103-11-7

Słowa kluczowe: akrylan 2-etyloheksylu, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 2-ethylhexyl acrylate, determination method, workplace air, GC-FID.

Streszczenie

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją

płomieniowo-jonizacyjną.

Metoda polega na: adsorpcji akrylanu 2-etyloheksylu w rurce wypełnionej węglem aktywnym, desorpcji pochłoniętego związku za pomocą 5-pro-

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2011-2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

centowego roztworu kwasu octowego w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Metoda umożliwia oznaczanie akrylanu 2-etyloheksylu w zakresie stężeń $30 \div 750 \mu\text{g/ml}$ ($3 \div 75 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 10 l).

Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi $7,0 \mu\text{g/ml}$.

Opracowaną metodę oznaczania akrylanu 2-etyloheksylu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

Summary

A new procedure has been developed for the assay of 2-ethylhexyl acrylate with gas chromatography. The method is based on: the adsorption of 2-ethylhexyl acrylate on activated charcoal and desorption with 5% acetic acid in carbon disulfide. The resulted solutions are analysed with gas chromatography with flame ion-

ization detection. The working range of the analytical method is $30 \div 750 \mu\text{g/ml}$ ($3 \div 75 \text{ mg/m}^3$ for a 10-L air sample). Limit of quantification: $7.0 \mu\text{g/ml}$. The developed method of determining 2-ethylhexyl acrylate has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

WPROWADZENIE

Akrylan 2-etyloheksylu (2-EHA) jest substancją syntetyczną, bezbarwną cieczą (temperatura topnienia: $-90 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura wrzenia: $213,5 \div 218,0 \text{ }^\circ\text{C}$) o charakterystycznym zapachu, otrzymywaną w wyniku katalizowanej kwasem estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem akrylowym.

Akrylan 2-etyloheksylu jest stosowany głównie jako monomer do produkcji polimerów i kopolimerów, które są następnie przetwarzane w wodne dyspersje polimerowe. Polimery i polimerowe dyspersje są stosowane do klejów i jako lepiszcze do farb. Ponadto są stosowane w: klejach przyklepcowych, farbach lateksowych i powłokach papierniczych oraz do wykończania materiałów włókienniczych (CHRIS 2009).

Narażenie inhalacyjne na pary akrylanu 2-etyloheksylu może prowadzić do: podrażnienia górnych dróg oddechowych, kaszlu, bólów gardła oraz zmian w błonach śluzowych, jak również zmian układowych, głównie w wątrobie. W warunkach powtarzanego narażenia dermalnego akrylan 2-etyloheksylu wywoływał zmiany skórne, których częstość występowania i nasilenie zależały od wielkości dawki. Nie wykazano działania mutagennego i genotoksycznego tego związku. Pod względem działania rakotwórczego nie wykazano wystarczających dowodów takiego działania u

ludzi, a także ograniczone dowody u zwierząt doświadczalnych (Starek 2012).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi akrylan 2-etyloheksylu został sklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako substancja: działająca toksycznie na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategoria zagrożenia 3., działanie drażniące na drogi oddechowe (STOT SE 3); może powodować podrażnienie dróg oddechowych (H335); działanie drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 2. (Skin Irrit. 2); działa drażniąco na skórę (H315); działanie uczulające na skórę, kategoria zagrożenia 1. (Skin Sens. 1); może powodować reakcję alergiczną skóry (H317).

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) akrylanu 2-etyloheksylu w powietrzu środowiska pracy wynosi 35 mg/m^3 , zaś wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) 70 mg/m^3 (DzU 2011, nr 274, poz. 1621).

Akrylan 2-etyloheksylu jest zwykle oznaczany z zastosowaniem chromatografii gazowej (PN 1978; OSHA 1995; Czech, Pelech 2009). Polska norma z 1978 r. na oznaczanie związków akrylowych jest przestarzała i nie spełnia wymagań zawartych w normie europejskiej EN 482 dotyczącej oznaczalności i innych wymaganych param-

trów. W metodzie według OSHA (1995) do oznaczania akrylanu 2-etyloheksylu zastosowano desorpcję pochłoniętego na sorbencie akrylanu 2-etyloheksylu za pomocą disiarczku węgla i analizę chromatograficzną z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID). Za pomocą chromatografii gazowej z detekcją FID analizowano również produkty pirolizy powstające w wyniku degradacji termicznej klejów samoprzylepnych na bazie kopolimeru, zbudowanego z akrylanu 2-etyloheksylu (Czech, Pelech 2009; Zięba-Palus i in. 2008).

Celem omówionych w artykule badań było opracowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania akrylanu 2-etyloheksylu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $3,5 \div 70 \text{ mg/m}^3$, czyli od 1/10 do 2 wartości NDS zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482:2012, umożliwiającej pomiary stężeń tego związku i dokonywanie oceny narażenia zawodowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf gazowy Agilent Technologies HP 6890 z detektorem FID oraz komorą nastrzykową typu *split/splitless*. Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek (Agilent Technologies).

W badaniu stosowano kolumnę ZB-1 o długości 50 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm . Kolumna ta zapewnia specyficzną oznaczanie akrylanu 2-etyloheksylu w obecności rozpuszczalnika i substancji współwystępujących.

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory firmy SKC (SKC Inc., PA, USA) o zakresie pracy 20 ml/min (1,2 l/h) \div 225 ml/min (13,5 l/h).

Odczynniki, materiały i sprzęt pomocniczy

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: jako wzorzec stosowano akrylan 2-etyloheksylu (Sigma-Aldrich, Niemcy) oraz kwas octowy (POCh, Polska), kwas etyloheksanowy i akrylan etylu (Sigma-Aldrich, Niemcy), a także disiarek węgla (Analitik, Polska) jako rozpuszczalnik do desorpcji. Do badań stosowano odczynniki o

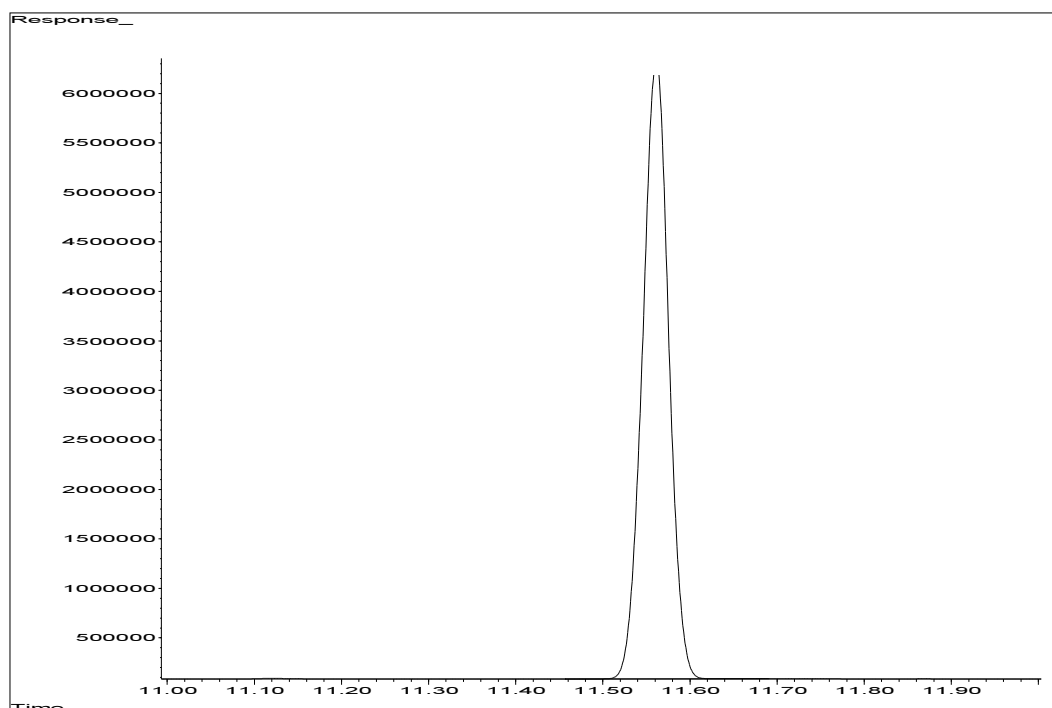
czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto używano rurek pochłaniających zawierających dwie oddzielone sekcje węgla aktywnego (Analitik, Polska) do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, tj.: kolby miarowe, mikrostrzykawki, naczynka kapslowane o pojemności około 2 ml z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynek.

Ustalenie warunków oznaczania

Warunki oznaczania chromatograficznego

Warunki rozdziału chromatograficznego tak dobierano, aby uzyskać pik akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) oddzielony od pików substancji współwystępujących, a także pik rozpuszczalnika.

Spodziewany efekt uzyskano, stosując kapilarną kolumnę ZB-1 o długości 50 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm i detekcję płomieniowo-jonizacyjną. Ustalono warunki oznaczania chromatograficznego (podane w Załączniku w „Procedurze oznaczania”). Objętość dozowanej do chromatografu próbki w badaniach wynosiła 1 μl . Chromatogram roztworu wzorcowego akrylanu 2-etyloheksylu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) o stężeniu 0,45 mg/ml wykonany na chromatografii gazowej z detektorem FID; RT-11.567 – akrylan 2-etyloheksylu

Badanie sorpcji akrylanu 2-etyloheksylu i warunków pobierania próbek powietrza

Węgiel aktywny stosowano jako sorbent, a jako rozpuszczalnik do desorpcji disiarczek węgla, do którego dodano 5-procentowego kwasu octowego w celu uzyskania jak najlepszej wydajności desorpcji. Aby potwierdzić poprawność ustalonych warunków desorpcji akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA), przeprowadzono badanie stopnia desorpcji dla trzech stężeń zakresu pomiarowego.

Do dziewięciu naczynek kapslowych dodawano po 100 mg węgla aktywnego, a następnie za pomocą mikrostrzykawki po 5 µl roztworów o trzech różnych stężeniach (trzykrotnie dla każdego stężenia), aby po desorpcji za pomocą 1 ml

rozpuszczalnika uzyskać stężenia odpowiednio: 30; 130 i 450 µg/ml. Naczynka kapslowano i zamknięte pozostawiano do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzono do naczynek po 1 ml rozpuszczalnika i tak postępowano jak z roztworami wzorcowymi. Wyniki oznaczeń serii analiz przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie otrzymanych wyników oznaczeń stwierdzono, że zastosowany układ pochłaniania na węglu aktywnym i desorpcja za pomocą 5-procentowego roztworu kwasu octowego w disiarczku węgla zapewnia dobry odzysk pochłoniętego akrylanu 2-etyloheksylu. Wyznaczony współczynnik desorpcji wynosi 99,3%.

Tabela 1.

Wydajność desorpcji akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) z węgla aktywnego za pomocą 5-procentowego roztworu kwasu octowego w disiarczku węgla

Numer serii	Naniesiona ilość 2-EHA, mg			Średnia, %
	0,45	0,13	0,03	
Roztwory badane	Powierzchnia pików			
I	1711,9	505,8	117,0	

cd. tab. 1.

Numer serii	Naniesiona ilość 2-EHA, mg			Średnia, %
	0,45	0,13	0,03	
II	1772,8	508,0	121,3	
III	1798,6	502,3	117,8	
Średnia	1761,1	506,3	118,7	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	44,50	3,57	2,29	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	2,53	0,71	1,93	1,72
Roztwory porównawcze		Powierzchnia pików		
I	1562,6	516,4	125,3	
II	1827,0	515,1	125,1	
III	1694,0	512,3	121,5	
Średnia	1694,5	514,6	124,0	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	132,19	2,11	2,16	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	7,68	0,41	1,74	3,28
Współczynnik desorpcji, %	103,9	98,4	95,7	99,3

Przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg węgla aktywnego, na które naniesiono (do I warstwy) taką ilość roztworu akrylanu 2-etyloheksylu w rozpuszczalniku, aby jego zawartość w rurce wynosiła 10 µg, przepuszczano znane objętości powietrza. Oznaczano zawartość akrylanu 2-etyloheksylu w I warstwie sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji akrylanu 2-etyloheksylu po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń

przedstawiono w tabeli 2. Jak wynika z tabeli, pobranie do 50 l powietrza nie powoduje strat pochłoniętej substancji.

W opracowywanej metodzie analitycznej, w której zastosowano wymieniony wcześniej sprzęt pomiarowy i określono zakres oznaczania ilościowego, przyjęto za wystarczające do badań pobieranie do 10 l powietrza o przepływie objętości nie większym niż 20 l/h.

Tabela 2.

Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) z sorbentu

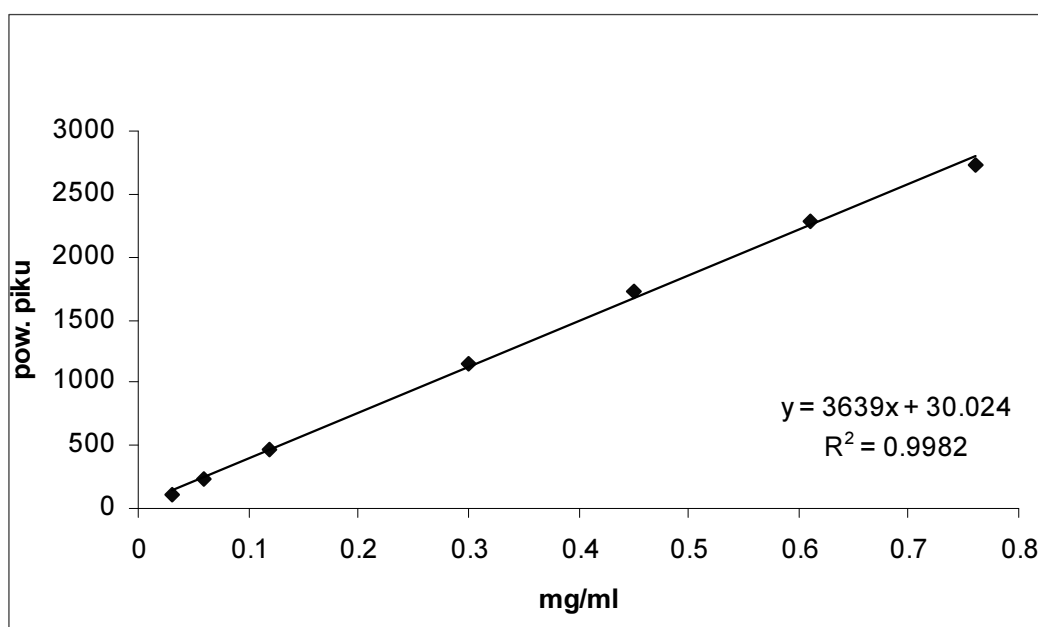
Naniesiona ilość 2-EHA 0,35 mg	Objętość przepuszczonego powietrza, l				
	0	5	10	30	50
	powierzchnia pików				
I	1369,7	1324,7	1349,4	1399,8	1369,0
II	1362,5	1311,0	1353,0	1377,9	1372,9
III	1366,1	1335,3	1355,6	1361,1	1358,9
IV	1339,7	1337,6	1386,8	1383,6	1357,3
V	1321,5	1312,1	1323,8	1390,3	1362,7
VI	1350,2	1333,7	1351,7	1393,9	1367,2
Średnia	1351,6	1325,7	1353,4	1374,4	1364,6
Odchylenie standardowe, <i>S</i>	18,48	11,80	20,07	50,20	6,07
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	1,37	0,89	1,48	1,49	0,44
Odzysk, %	100,0	98,0	99,2	101,7	99,3

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano przy stosowaniu roztworów wzorcowych akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) w 5-procentowym roztworze kwasu octowego w disiarczku węgla. Stężenie tych roztworów ustalono na podstawie następujących założeń: zakres pomiarowy $3 \div 75 \text{ mg/m}^3$, objętość powietrza pobranego do analizy 10 l, objętość rozpuszczalnika stosowanego do desorpcji 1 ml. Celem uzyskania krzywych wzorcowych przygotowano trzy serie roztworów kalibracyjnych, w każdej po siedem wzorców. Zakres stężeń roztworów wzorcowych wyniósł $30 \div 750 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Roztwory poddawano analizie chro-

matograficznej. Wstrzykiwano po 1 μl roztworów wzorcowych.

Wykonano po dwa oznaczenia dla każdego stężenia roztworu. Następnie odczytano powierzchnie pików według wskazań integratora i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 2). Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania detektora w funkcji stężenia akrylanu 2-etyloheksylu mają charakter liniowy (współczynnik korelacji R wynosi 1). Współczynnik zmienności 7,18% świadczy o dobrej powtarzalności.



Rys. 2. Krzywa wzorcowa akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) w zakresie $0,03 \div 0,75 \text{ mg/ml}$

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek

Trwałość próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym w ilości: I warstwa 100 mg, II warstwa 50 mg, nanoszono (do I warstwy) roztwór akrylanu 2-etyloheksylu w rozpuszczalniku, tak by jego zawartość w rurce wynosiła około 350 μg . Rurki umieszczano w części chłodzącej lodówki (temperatura około $+4 \text{ }^\circ\text{C}$) i analizowano w kilku odstępach czasowych.

Z przeprowadzonych badań wynika, że pobrane próbki powietrza mogą być przechowywane w chłodziarce lodówki do trzydziestu dni bez straty pochłoniętego związku. Roztwór wzorcowy podstawowy akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez co najmniej siedem dni, natomiast roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu analizy.

Walidacja

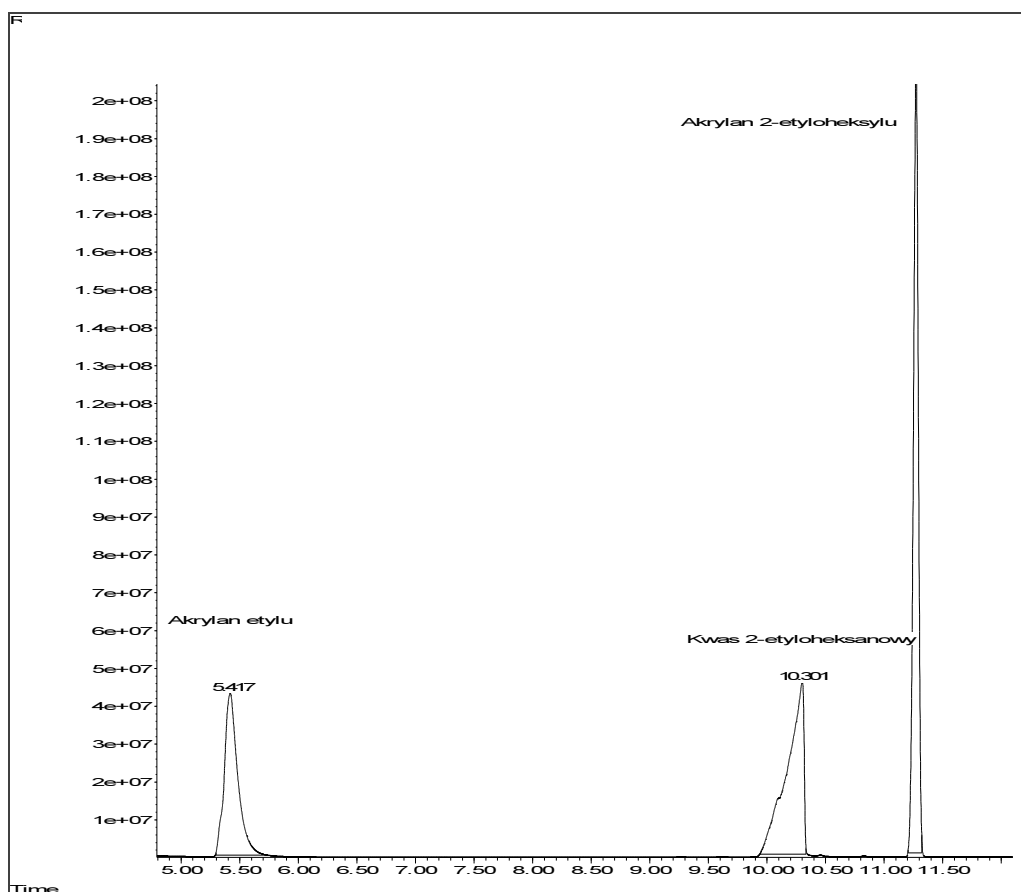
Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012 oraz odpowiednimi wytycznymi w tym zakresie (Dobecki 2004). Celem określenia granic wykrywalności oznaczalności metody analizowano chromatograficznie dziesięć roztworów akrylanu 2-etyloheksylu o stężeniu 0,03 mg/ml w 5-procentowym roztworze kwasu octowego w disiarczku węgla.

Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 2,3 i 7,0 µg/ml; zakres roboczy metody 3 ÷ 75 mg/m³, uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się wysoką

wartością współczynnika korelacji ($R = 1$), który świadczy o liniowości wskazań detektora. Względna niepewność całkowita metody wynosi 11,38%.

Specyficzność

Zastosowana do opracowania metody oznaczania akrylanu 2-etyloheksylu kolumna ZB-1 o długości 50 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm umożliwia oddzielenie akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) od pików kwasu 2-etyloheksanowego i pików akrylanu etylu oraz pików rozpuszczalnika używanego do desorpcji (rys. 3).



Rys. 3. Chromatogram roztworu mieszaniny: akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA), akrylanu etylu oraz kwasu 2-etyloheksanowego, wykonany na chromatografii gazowej z detektorem FID

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań doświadczalnych ustalono warunki oznaczania akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) w powietrzu na stanowiskach pracy, w zakresie stężeń $3 \div 75 \text{ mg/m}^3$ metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID). Rurki pochłaniające zawierające węgiel aktywny zapewniają ilościowe wyodrębnienie akrylanu 2-etyloheksylu z badanego powietrza. Najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji akrylanu 2-etyloheksylu z węgla aktywnego jest 5-procentowy roztwór kwasu octowego w disiarczku węgla.

Opracowana metoda umożliwia oznaczenie

akrylanu 2-etyloheksylu na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i może być wykorzystana przez laboratoria higieny pracy oraz stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

Na podstawie uzyskanych wyników badań opracowano procedurę analityczną oznaczania akrylanu 2-etyloheksylu w powietrzu na stanowiskach pracy, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

CHRIS, Chemical Hazard Response Information System (2009). 2-Ethylhexylacrylate [<http://csi.micromedex.com/assm.asp?CHEAI>].

Czech Z., Pelech R. (2009) Thermal degradation of acrylic pressure-sensitive adhesives based on copolymers of 2-ethylhexyl acrylate and acrylic acid. *Polimery* 54, 11, 12, 828–832.

Dobecki M. (2004) Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wyd. 3. popr. Łódź, IMP.

OSHA Method PV2026 (1995) 2-Ethylhexyl acrylate. Analytical methods manual Occupational Safety and Health Administration. OSHA Salt Lake Technical Center.

PN-78/Z-04113/02. Badanie zawartości związków akrylowych. Oznaczanie akrylanu etylu, akrylanu 2-ety-

loheksylu i kwasu metakrylowego metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki.

PN-EN 482:2012: Powietrze na stanowiskach pracy – Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych.

Starek A. (2012) Akrylan 2-etyloheksylu. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *PiMOŚP* 1(71), 13–26.

Zięba-Palus J., Zadora G., Milczarek J.M., Kościelniak P. (2008) Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis as a useful tool in forensic examination of automotive paint traces. *J. Chromatogr. A*, 1179, 41–46.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA AKRYLANU 2-ETYLOHEKSYLU

1. Zakres stosowania procedury

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy stężeń par akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) o numerze CAS: 103-11-7. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczenia nie mają one takich samych czasów retencji, jak akrylan 2-etyloheksylu.

Najmniejsze stężenie akrylanu 2-etyloheksylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanym w metodzie, wynosi 3 mg/m^3 powietrza.

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: adsorpcji par akrylanu 2-etyloheksylu na węglu aktywnym, desorpcji za pomocą 5-procentowego roztworu kwasu octowego w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, 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 odzieży ochronnej i w rękawicach gumowych. 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 ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Akrylan 2-etyloheksylu

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Kwas octowy lodowaty

Stosować wg punktu 4.1.

5.4. Roztwór do desorpcji

Stosować mieszaninę 5-procentowego kwasu octowego wg punktu 5.3. w disiarczku węgla wg punktu 5.2.

5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, do detektora stosować wodór i powietrze.

5.6. Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) akrylanu 2-etyloheksylu

Kolbkę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 15 mg akrylanu 2-etyloheksylu (17,1 μl wzorca) wg punktu 5.1., ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie akrylanu 2-etyloheksylu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez co najmniej siedem dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do siedmiu naczynek wg punktów 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) wg punktu 5.6. w mikrolitrach: 20; 40; 80; 200; 300; 400 i 500, następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. do 1 ml, zakapslować i wymieszać. Zawartość akrylanu 2-etyloheksylu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 30; 60; 120; 300; 450; 600 i 750, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $30 \div 75 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory przygotowane wg punktu 5.7. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.8. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,5 \div 1 \text{ mm}$ (np. firmy MERCK). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji wg punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem FID

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami chromatografu oraz komputer.

6.2. Kolby pomiarowe

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział akrylanu 2-etyloheksylu od piku rozpuszczalnika oraz innych zanieczyszczeń, występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu $0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłą do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 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 naczynek oraz mieszczące 100 mg sorbentu wg punktu 5.8. i 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 100 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego (np. polietylenu, polichlorku winylu) lub dostępne w handlu rurki równoważne.

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 sorbentu wg punktu 5.8., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych, dostępnych w handlu, rurek pochłaniających.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki odłamać końce rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić 10 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 1,8 l/h, po czym rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. W celu oznaczenia stężenia chwilowego należy przepuścić 5 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 20 l/h.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej trzydzieści dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

- 1) parametry pracy kolumny ZB-1:
 - a) temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 70 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 15 °C /min
 - izoterma końcowa 230 °C
 - czas izotermi końcowej 5 min,
 - b) ciśnienie
 - regulowane automatycznie
 - w trybie stałego przepływu 21 cm/s,
- 2) parametry dozownika typu *split/splitless*:
 - objętość dozowanej próby 1 µl
 - temperatura 250 °C
 - tryb *splitless*,
- 3) parametry detektora FID:
 - temperatura 250 °C
 - strumień objętości wodoru 30 ml/min
 - strumień objętości powietrza 300 ml/min
 - strumień gazu uzupełniającego 15 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub automatycznym dozownikiem wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.7. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między

wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości.

Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość akrylanu 2-etyloheksylu wyrażoną w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików wg wskazań integratora.

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

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu 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 roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. 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 znad dłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 9. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość akrylanu 2-etyloheksylu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wylizować. W taki sam sposób wykonać oznaczenie zawartości w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 100 mg sorbentu wg punktu 5.8. Następnie dodać mikrostrzykawką taką ilość roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.6., aby zawarta w tej objętości ilość akrylanu 2-etyloheksylu odpowiadała ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości NDS. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. i tak postępować, jak z próbkami badanymi wg punktu 10. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu wg punktu 5.8. i 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie do naczynek takiej ilości roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.6., aby zawarta w tej objętości ilość akrylanu 2-etyloheksylu odpowiadała ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości NDS, a następnie uzupełnieniu zawartości naczynek do 1 ml roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. Współczynnik desorpcji akrylanu 2-etyloheksylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia piku akrylanu 2-etyloheksylu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji akrylanu 2-etyloheksylu z chro-

matogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

- P_p – średnia powierzchnia piku akrylanu 2-etyloheksylu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji akrylanu 2-etyloheksylu (\bar{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 2-etyloheksylu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 1000}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym

- m_1 – masa akrylanu 2-etyloheksylu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa akrylanu 2-etyloheksylu w roztworze znad 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 HP 6890 z detektorem FID wyposażonym w kolumnę ZB-1 o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: $30 \div 750 \mu\text{g/ml}$
 $3 \div 75 \text{mg/m}^3$
- granica wykrywalności, X_{gw} 2,3 $\mu\text{g/ml}$

- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 7,0 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r 0,998
- całkowita precyzja badania 5,34%
- niepewność całkowita metody 11,38%.