



Metoda oznaczania metakrylanu 2,3-epoksypropylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej¹

Determination method of 2,3-epoxypropyl methacrylate in workplace air with gas chromatography

ALEKSANDRA ANTOSIK

<https://orcid.org/0009-0002-3789-7918>

e-mail: aleksandra.antosik@imp.lodz.pl

ANNA PISARSKA

<https://orcid.org/0000-0002-2301-5331>

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. J. Nofera, Łódź

Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS: 106-91-2

Streszczenie

Metakrylan 2,3-epoksypropylu (GMA) to organiczny związek chemiczny, który jest bezbarwną cieczą o owocowym zapachu. Związek nie występuje naturalnie w środowisku. Metakrylan 2,3-epoksypropylu jest wytwarzany przez estryfikację kwasu metakrylowego glicydołem. Stosuje się go głównie jako komonomer do produkcji polimerów epoksydowych (używanych jako uszczelniacze dentystyczne lub kleje tkankowe) oraz jako promotor adhezji i komonomer sieciujący w produkcji żywic winylowych i akrylowych (do wytwarzania powłok przemysłowych). Metakrylan 2,3-epoksypropylu jest również wykorzystywany do produkcji polimerów epoksydowych, które coraz częściej wykorzystuje się w nowych zastosowaniach medycznych, takich jak hydrożelowe soczewki kontaktowe czy biomateriały do drukowania 3D. Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania metakrylanu 2,3-epoksypropylu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego. Opracowana metoda polega na adsorpcji par substancji na żywicy XAD-2, desorpcji przy użyciu disiarczku węgla i analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS), wyposażony w polarną kolumnę HP-INNOWAX (o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,50 µm). Wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia metakrylanu 2,3-epoksypropylu w badanym zakresie stężeń (0,1 ÷ 7,0 µg/ml) mają charakter liniowy. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania normy PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania metakrylanu 2,3-epoksypropylu w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: metakrylan 2,3-epoksypropylu, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, nauka o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr II.PB.02 pt. „Opracowanie metod oznaczania 12 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

2,3-Epoxypropyl methacrylate (GMA) is an organic chemical compound that is a colorless liquid with a fruity odor. This compound does not occur naturally in the environment. 2,3-Epoxypropyl methacrylate is produced by the esterification of methacrylic acid with glycidol. The compound is mainly used as a comonomer in the production of epoxy polymers (used as dental sealants or tissue adhesives) and as an adhesion promoter and cross-linking comonomer in the production of vinyl and acrylic resins (for the manufacture of industrial coatings). 2,3-Epoxypropyl methacrylate is also used in the production of epoxy polymers, which are increasingly used in new medical applications such as hydrogel contact lenses and biomaterials for 3D printing. The aim of this study was to prepare a suitably sensitive and selective method for determining 2,3-epoxypropyl methacrylate in workplace air, which will enable the measurement of concentrations of this compound and then allow occupational exposure to be assessed. The developed method consists of adsorption of the substance vapors on XAD-2 resin, desorption using carbon disulfide and chromatographic analysis of the resulting solution. The tests were performed with gas chromatograph coupled with a mass spectrometer (GC-MS) equipped with a polar HP-INNOWAX column (60 m long, 0.25 mm in diameter and 0.50 μ m thick stationary phase film). The indications of the mass spectrometer operating in SIM mode as a function of the concentration of 2,3-epoxypropyl methacrylate in the tested concentration range (0.1 ÷ 7.0 μ g/ml) are linear. The method is precise, accurate and it meets the requirements of EN 482 for procedures for determining chemical agents. The developed method for determining 2,3-epoxypropyl methacrylate in workplace air was written in the form of an analytical procedure, which is included in the appendix. The scope of the article includes health and occupational environmental health and safety issues that are the subject of research in health sciences and environmental engineering.

Keywords: 2,3-epoxypropyl methacrylate, analytical method, workplace air, gas chromatographic method with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Aleksandra Antosik, Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera, 91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, e-mail: aleksandra.antosik@imp.lodz.pl

WPROWADZENIE

Metakrylan 2,3-epoksypropylu (GMA), (metakrylan glicydyłu, ester kwasu metakrylowego i 2,3-epoksypropan-1-olu) to organiczny związek chemiczny, który jest bezbarwną cieczą o swoistym, owocowym zapachu. Związek nie występuje naturalnie w środowisku. Metakrylan 2,3-epoksypropylu (jako kopolimer akrylowy) jest produkowany przez estryfikację kwasu metakrylowego glicydolem lub epichlorohydryną. Stosuje się go głównie jako komonomer do produkcji polimerów epoksydowych (używanych jako uszczelniacze dentystyczne lub kleje tkankowe) oraz jako promotor adhezji i komonomer sieciujący w produkcji żywic winylowych i akrylowych (do wytwarzania powłok przemysłowych). Metakrylan 2,3-epoksypropylu jest również wykorzystywany do produkcji polimerów epoksydowych, które coraz częściej wykorzystuje się w nowych zastosowaniach medycznych, takich jak hydrożelowe soczewki kontaktowe. Stosowany jest także w procesie produkcyjnym jako komonomer poprawiający przyczepność i sieciujący w żywicach winylowych i akrylowych. Żyvice te stosowane są jako przemysłowe powłoki proszkowe i powłoki metalowe do sprzętu AGD i samochodów.

Główną drogą narażenia jest droga inhalacyjna i dermalna. Narażenie drogą pokarmową może mieć miejsce podczas kontaktu ust pracownika z zanieczyszczonymi dłońmi.

W Polsce liczba osób narażonych na metakrylan 2,3-epoksypropylu w latach 2017-2020 nie przekroczyła 300 osób. Badania skutków działania metakrylanu 2,3-epoksypropylu u ludzi ograniczają się do działania uczulającego na skórę. Opisano przypadek kliniczny ostrego kontaktowego zapalenia skóry z podrażnieniem po przypadkowym obłaniu skóry metakrylanem 2,3-epoksypropylu i przemyciu jej dopiero po sześciu godzinach od narażenia (Klimecka i in. 2023). Metakrylan 2,3-epoksypropylu jest metabolizowany w organizmie do glicydołu, który wykazuje działanie rakotwórcze, mutagenne i reprotoksyczne (IARC 2000). Z tego względu i z powodu strukturalnego podobieństwa związku do glicydołu eksperci Międzynarodowej Agencji ds. Badań Nad Rakiem (IARC 2020) zaklasyfikowali metakrylan 2,3-epoksypropylu jako prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi (grupa 2A). Od 2017 r. metakrylan 2,3-epoksypropylu jest zgłaszany do Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, ich Mieszaniny, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu

Rakotwórczym lub Mutagennym prowadzonego przez Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. J. Nofera w Łodzi.

Metakrylan 2,3-epoksypropylu ma zharmonizowaną klasyfikację w Unii Europejskiej zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 z dnia 31.12.2008 r. (Dz. Urz. WE L 353, 1–1355 z późn. zm.), zwanym rozporządzeniem CLP (2008).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia związek jest zaklasyfikowany do następujących klas i kategorii zagrożenia:

- Carc. 1B – działanie rakotwórcze, kategoria 1B, z przypisanym zwrotem „H350: Może powodować raka”;
- Repr. 1B – działanie szkodliwe na rozrodczość, kategoria 1B, z przypisanym zwrotem „H360F: Może działać szkodliwie na płodność. Zgodnie z kryteriami ogólny zwrot określający rodzaj zagrożenia można zastąpić zwrotem, określającym konkretny skutek działania: Może działać szkodliwie/podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki”;
- Muta. 2 – działanie mutagenne na komórki rozrodcze, kategoria 2;
- Acute Tox. 3 – toksyczność ostra, kategoria zagrożenia 3, z przypisanymi zwrotami: „H302: Działa szkodliwie po połknięciu”, „H311: Działa toksycznie w kontakcie ze skórą”, „H314: Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu”, „H317: Może powodować reakcję alergiczną skóry”, „H318: Powoduje poważne uszkodzenie oczu”, „H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych”, „H341: Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne”, „H350: Może powodować raka”, „H360F: Może działać szkodliwie na płodność”, „H372: Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie (drogi oddechowe), (wdychanie)”;
- STOT RE 1 – działanie toksyczne na narządy docelowe – powtarzane narażenie, kategoria 1;
- Eye Dam. 1 – poważne uszkodzenie oczu, kategoria 1;

- Skin Corr. 1C – działanie żrące na skórę, kategoria 1C;
- Skin Sens. 1 – działanie uczulające na skórę, kategoria 1.

Opakowania zawierające metakrylan 2,3-epoksypropylu powinny także zawierać oznakowanie Dgr – hasło ostrzegawcze: „niebezpieczeństwo”, z odpowiednimi piktogramami: GHS08 – wskazujący zagrożenia dla zdrowia – substancje rakotwórcze/mutagenne, GHS06 – substancje toksyczne, GHS05 – substancje żrące i korozyjne.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował ustanowienie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla metakrylanu 2,3-epoksypropylu na poziomie 0,3 mg/m³ (0,05 ppm). Ze względu na działanie drażniące/żrące metakrylanu 2,3-epoksypropylu zaproponowano także wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) równą 0,6 mg/m³ (0,1 ppm), (Klimecka 2023).

Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania metakrylanu 2,3-epoksypropylu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Założenia opracowanej metody

Metakrylan 2,3-epoksypropylu jest lotną substancją organiczną o temperaturze wrzenia wynoszącej 189°C i prężności par – 6,6 hPa w temp. 20°C / 13,3 hPa w temp. 30°C. Chromatografia gazowa jest zatem najlepszą metodą do rozdzielania mieszanin gazowych zawierających tę substancję, a w połączeniu z odpowiednim detektorem można ją oznaczyć na odpowiednio niskim poziomie. W literaturze opisano metody oznaczania metakrylanu metylu oraz etylu przy użyciu detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID), (NIOSH 2003), w których stosowano jako sorbent rurki z żywicą XAD-2 oraz desorpcje przy użyciu disiarczku węgla, maksymalna objętość pobranego powietrza wynosiła 8 l.

W metodzie opracowanej przez OCED (OCED 2000) stosowano jako sorbent rurki z żywicą XAD-2 (Amberlite) oraz desorpcję przy użyciu octanu butylu, maksymalna objętość pobranego powietrza wynosiła 3 l.

W celu oznaczenia badanej substancji w warunkach narażenia zawodowego (opierając się na wcześniejszych doświadczeniach przy opracowywaniu metod analitycznych) założono pobieranie próbek powietrza na żywicę XAD-2, elucję disiarczkiem węgla, a następnie oznaczenie metakrylanu 2,3-epoksypropylu metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas oraz z zastosowaniem kolumny kapilarnej.

Dwusiarczek węgla (CS_2) został wybrany jako rozpuszczalnik w badaniach nad metakrylanem glicydylu ze względu na jego korzystne właściwości fizykochemiczne oraz wyraźnie wyższą efektywność ekstrakcyjną w porównaniu do octanu butylu. CS_2 , jako rozpuszczalnik niepolarny, wykazuje dużą zdolność rozpuszczania związków organicznych o strukturze zawierającej zarówno fragmenty hydrofobowe, jak i umiarkowanie polarne. Struktura metakrylanu 2,3-epoksypropylu, zawierająca grupę estrową oraz epoksydową, czyni go związkiem wrażliwym na obecność rozpuszczalników polarnych lub protolitycznych, które mogą inicjować niepożądane przemiany chemiczne, zwłaszcza otwarcie pierścienia epoksydowego.

Na poziomie wyników badań eksperymentalnych stwierdzono, że odzysk metakrylanu 2,3-epoksypropylu z wykorzystaniem CS_2 był wyższy niż w przypadku zastosowania octanu butylu. Wynik ten wskazuje na lepsze dopasowanie charakteru rozpuszczalnika do właściwości fizykochemicznych metakrylanu 2,3-epoksypropylu oraz większą efektywność procesu ekstrakcji. Ponadto, chemiczna obojętność CS_2 względem reaktywnych grup funkcyjnych metakrylanu 2,3-epoksypropylu ogranicza możliwość ich degradacji podczas procesu rozdzielania. Z powyższych względów CS_2 został uznany za bardziej odpowiedni rozpuszczalnik niż octan butylu w badaniach nad metakrylanem glicydylu zarówno pod względem efektywności odzysku, jak i stabilności chemicznej analizowanej substancji.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aparatura

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N ze spektrometrem mas 5973 (MSD) oraz dozownikiem typu podział/bez podziału (*split/splitless*). Zastosowano polarną kolumnę kapilarną HP-INNOWAX o długości 60 m,

średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,50 μm . Program komputerowy aparatu umożliwia automatyczne sterowanie chromatografem i spektrometrem oraz opracowywanie wyników pomiarów z wykorzystaniem wzorcowej biblioteki widm masowych NIST2011 z suplementem z 2013 r. Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory nisko przepływowe typu Pocket Pump (SKC, USA). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną firmy Sartorius, zaś do wymywania substancji – łaźnię ultradźwiękową.

Odczynniki i materiały

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: metakrylan 2,3-epoksypropylu (Sigma-Aldrich) oraz disiarczek węgla (Supelco).

Badania wykonano z zastosowaniem: naczynek szklanych o pojemności 2 ml, strzykawek szklanych do cieczy (o pojemności: 5 μl ; 10 μl ; 50 μl ; 100 μl ; 500 μl i 1000 μl), kolb pomiarowych klasy A o pojemności 5 ml oraz rurek sorpcyjnych z żywicą XAD-2 SKC 226-30-04 (100/50 mg) o długości około 110 mm, średnicy wewnętrznej 8 mm, zamknięte kapturkami z tworzywa sztucznego.

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdzielania chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać pik metakrylanu 2,3-epoksypropylu oddzielony od substancji współwystępujących, a także od piku rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na polarnej kolumnie INNOWAX w następujących warunkach pracy aparatury:

Parametry pracy kolumny INNOWAX 60 m x 0,25 mm x 0,5 μm (temperatura programowana):

- czas izotermi początkowej 2 min
- temperatura izotermi początkowej 40°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min
- izoterma końcowa 200°C
- czas izotermi końcowej 10,5 min
- strumień objętości helu 1,5 ml/min
- ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

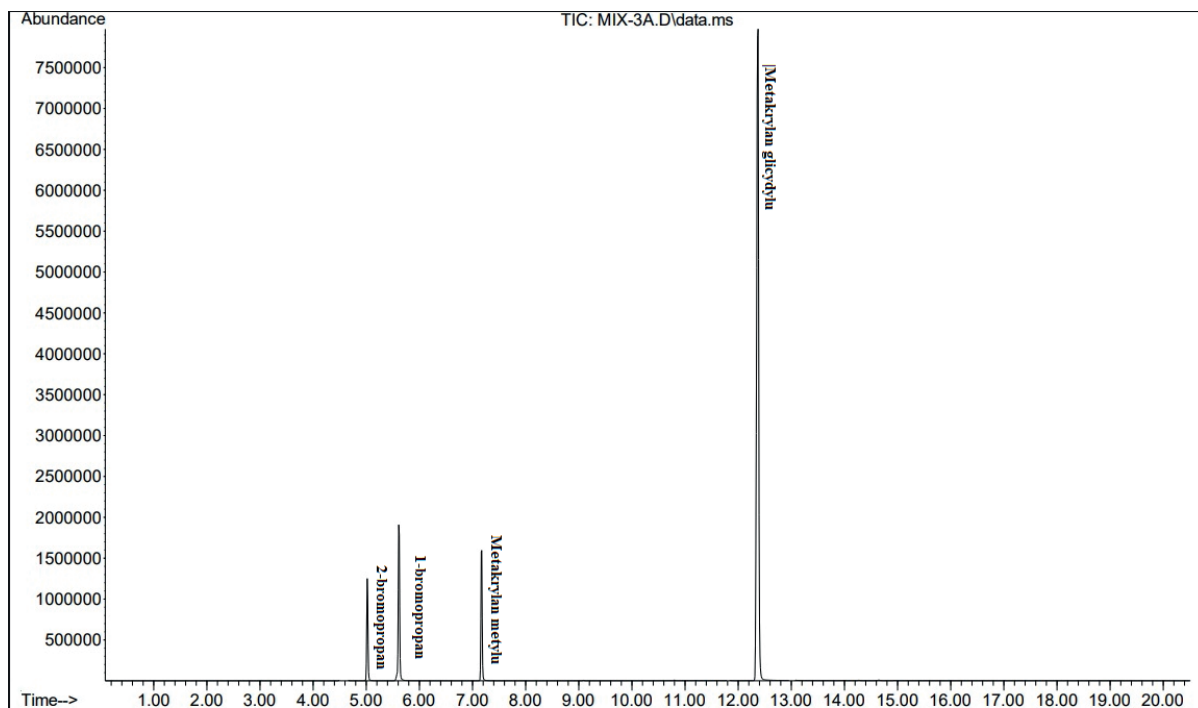
Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 μl
- temperatura 200°C

- podział próbki (split/splitless) bez podziału
- pojemność dozownika 800 μ l.
- Parametry detektora MSD:
 - temperatura linii transferowej 200°C
 - temperatura źródła jonów 230°C
 - temperatura filtra kwadropolowego 150°C
 - rodzaj jonizacji elektronami (EI)
 - rejestrowane jony dodatnie
 - tryb pracy SIM
 - rejestrowane masy m/z: 26 Th; 28 Th; 41 Th; 55 Th; 56 Th; 57 Th
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune”

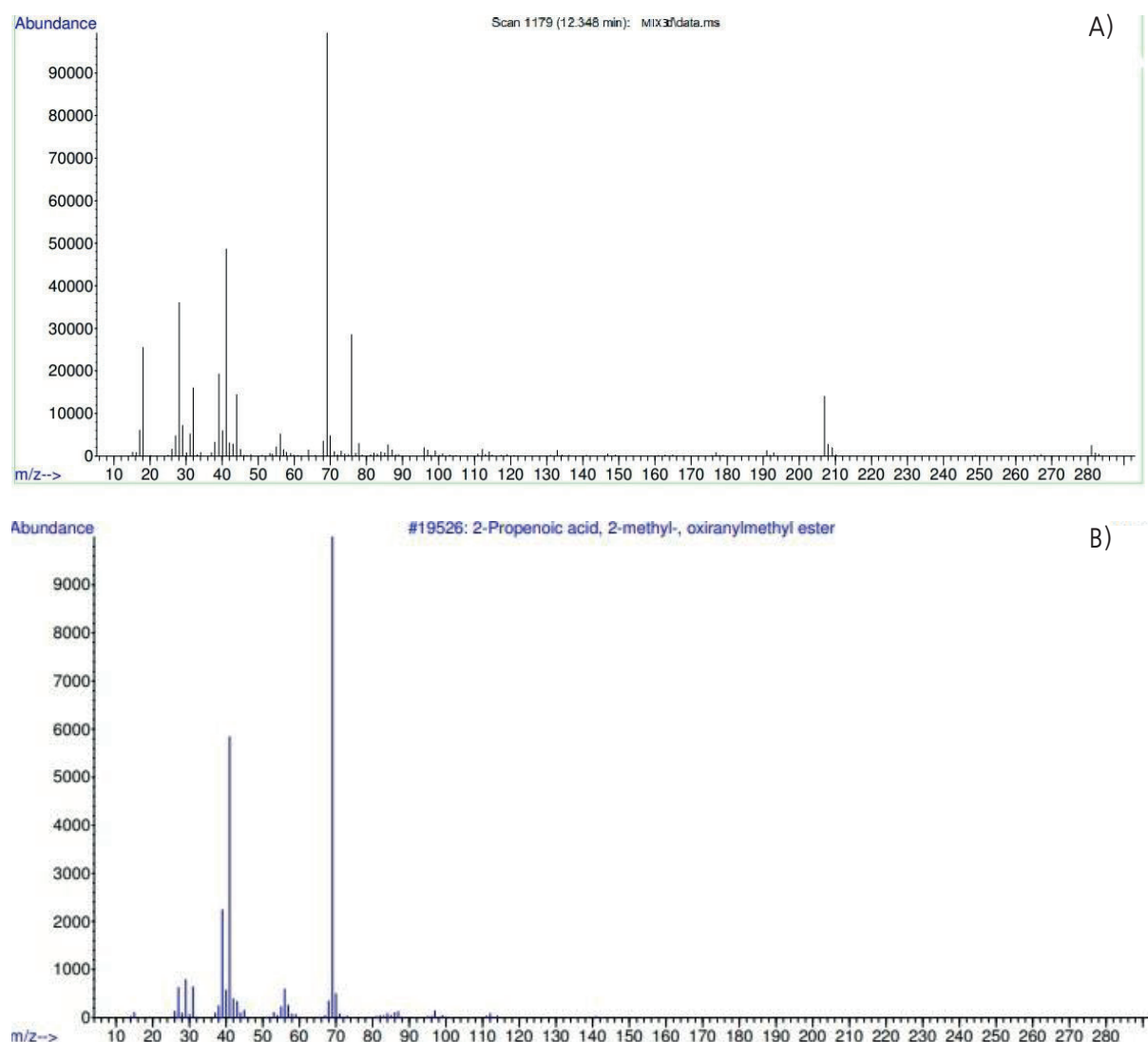
Chromatogram roztworu wzorcowego metakrylanu 2,3-epoksypropylu w obecności substancji współwystępujących przedstawiono na rycinie 1, na rycinie 2 przedstawiono widmo mas badanego związku wraz z potwierdzeniem z biblioteki widm masowych NIST2011.

Zaproponowana metodyka z zastosowaniem GC-MS jest specyficzna dla metakrylanu 2,3-epoksypropylu wobec: 2-bromopropanu, 1-bromopropanu, metakrylanu metylu (ryc. 1). Dodatkowo zastosowanie spektrometru mas umożliwia identyfikację substancji na podstawie charakterystycznego widma mas w mieszaninie innych substancji (ryc. 2).



Rycina 1. Chromatogram roztworu metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA), gdzie pik o czasie retencji t_R : 5,018 min – 2-bromopropan, 5,612 min – 1-bromopropan, 7,174 min – metakrylan metylu (MMA), 12,34 – metakrylan 2,3-epoksypropylu (GMA)

Figure 1. Chromatogram of 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA) solution, where the peak with retention time t_R : 5.018 min – 2-bromopropane, 5.612 min – 1-bromopropane, 7.174min – methyl methacrylate (MMA), 12.34 – 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA)



Rycina 2. Widmo mas piku t_R 12,348 min (A) oraz widmo z wzorcowej biblioteki mas (B)

Figure 2. Mass spectrum of peak of t_R 12.348 min (A) and the spectrum from the reference mass library (B)

Badanie desorpcji metakrylanu 2,3-epoksypropylu z żywicy XAD2 oraz warunków pobierania próbek powietrza

Próbki powietrza pobierano na rurki sorpcyjne wypełnione żywicą XAD-2. W celu określenia współczynnika desorpcji badaną substancję naniesiono na sorbent i eluowano za pomocą 1 ml disiarczku węgla. Do badań przygotowano rurki sorpcyjne składające się w I sekcji ze 100 mg, w II sekcji z 50 mg żywicy XAD-2. Wyniki badań desorpcji na trzech poziomach stężeń (0,3 µg/ml; 3,0 µg/ml i 6,0 µg/ml) przedstawiono w tabeli 1. Przed wykonaniem analizy chromatograficznej każda próbka umieszczana była na 20 min w łaźni ultradźwiękowej w celu zwiększenia desorpcji. Przedstawione wyniki badań potwierdzają,

że zastosowany układ pochłaniania na żywicy XAD-2 i desorpcja przy użyciu disiarczku węgla zapewnia dobry odzysk pochłoniętego metakrylanu 2,3-epoksypropylu. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 1,03.

W kolejnym etapie badania wyznaczono maksymalną objętość próbki powietrza, jaką można pobrać bez straty analitu. W tym celu przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg żywicy XAD-2, na które naniesiono (do I warstwy) 6 µl roztworu o stężeniu 500 µg/ml, co odpowiada stężeniu 3 µg/ml metakrylanu 2,3-epoksypropylu, przepuszczono 10 l powietrza. Po etapie ekstrakcji w uzyskanych roztworach oznaczano zawartość metakrylanu 2,3-epoksypropylu w I warstwie

sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji związku po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2. Wyznaczono również objętość próbki dla najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego. W tym celu przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg żywicy XAD-2, na które naniesiono (do I warstwy) 0,9 µl oraz 3,6 µl roztworu o stężeniu 500 µg/ml (po przeliczeniu na rzeczywiste stężenie 306 µg/ml), co odpowiada

stężeniom 0,45 µg/ml (0,279 µg/ml) oraz 1,8 µg/ml metakrylanu 2,3-epoksypropylu (1,116 µg/ml), przepuszczono znane objętości powietrza. Oznaczano zawartość metakrylanu 2,3-epoksypropylu w I warstwie sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji związku po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 1. Wyznaczanie współczynnika desorpcji metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA) z żywicy XAD-2 z zastosowaniem disiarczku węgla
Table 1. Determination of the desorption coefficient of 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA) from XAD-2 resin using carbon disulfide

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików GMA w roztworach o następującej zawartości w próbce, µg/ml			Średnia
	0,3 µg/ml	3 µg/ml	6 µg/ml	
Roztwory po desorpcji I	11 567	144 488	295 822	
II	11 565	140 964	305 790	
III	11 741	143 854	285 629	
Średnia	11 624	143 102	295 747	1,86 %
Odchylenie standardowe, S	101	1879	10 081	
Współczynnik zmienności, CV, %	0,87%	1,31%	3,41%	
Roztwory porównawcze I	11 698	146 266	306 708	
II	11 622	151 398	307 230	
III	11 759	149 654	307 724	
Średnia	11 693	149 106	307 221	0,83%
Odchylenie standardowe, S	69	2610	508	
Współczynnik zmienności, CV, %	0,59%	1,75%	0,17%	
Współczynnik desorpcji	1,01	1,04	1,04	1,03

Tabela 2. Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA) z sorbentu
Table 2. The influence of the volume of air passed on the leaching of absorbed 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA) from the sorbent

Numer serii	Pole powierzchni pików GMA objętość przepuszczonego powietrza, l	
	roztwór kontrolny	10 l
I	96 024	95 749
II	97 222	97 331
III	95 682	95 919
IV	96 771	102 626
V	95 189	99 004
VI	97 386	101 256
Średnia	96 379	98 648
Standardowe odchylenie, S	884	2840
Współczynnik zmienności, CV, %	0,92	2,88
Desorpcja, %	100,0	102,4

Tabela 3. Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA) z sorbentu na poziomie 0,5 NDSCh i 2 NDSCh

Table 3. Influence of the volume of the permeated air on the elution of the absorbed 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA) from the sorbent at 0.5 and 2 STEL levels

Numer serii	Pole powierzchni pików GMA po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l			
	roztwór kontrolny	0,5 NDSCh	roztwór kontrolny	2 NDSCh
I	6353	5856	22 078	21 172
II	5943	5857	23 148	23 439
III	5798	6136	22 007	22 456
IV	6100	5752	21 414	20 282
V	6135	6206	23 356	21 934
VI	5937	5995	22 124	20 366
Średnia	6044	5967	22 355	21 608
Standardowe odchylenie, S	194	177	744	1238
Współczynnik zmienności, CV, %	3,22	2,97	3,33	5,73
Desorpcja, %	100,0	98,7	100,0	96,7

W omawianej metodyce analitycznej z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego i założonego zakresu oznaczania ilościowego proponuje się pobieranie 10 l powietrza do badań. Wydajność desorpcji wynosi w takim przypadku 102,4%. W przypadku pobierania próbek powietrza do oznaczeń metakrylanu 2,3-epoksypropylu w próbkach chwilowych zaleca się pobieranie próbki o objętości 1,5 l. Taka objętość powietrza zapewnia możliwość oznaczenia metakrylanu 2,3-epoksypropylu z odpowiednią czułością w wymaganym zakresie stężeń (0,5 ÷ 2 NDSCh). Wydajność desorpcji dla obu analizowanych stężeń metakrylanu 2,3-epoksypropylu wynosi odpowiednio 98,7% i 96,7%. Próbkę powietrza należy pobierać zgodnie z normą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 dotyczącą zasad pobierania próbek powietrza w środowisku pracy.

Badanie zakresu stosowania, liniowości i precyzji metody analitycznej

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482 opracowywana metoda powinna obejmować zakres stężeń co najmniej 1/10 ÷ 2 NDS. Przy założeniach pobierania próbki powietrza o objętości 10 l i desorpcji przy użyciu 1 ml rozpuszczalnika, a także biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 0,3 mg/m³, zakres oznaczanych stężeń powinien wynosić min. 0,3 ÷ 6 µg/ml. Opisane wyżej warunki oznaczenia chromatograficznego umożliwiły przyjęcie dolnej granicy oznaczania ilościowego na poziomie 0,03 NDS, czyli najniższe stężenie oznaczanego wzorca wyniosło 0,1 µg/ml. W ten

sposób wzorce o stężeniach w zakresie 0,1 ÷ 7,0 µg/ml umożliwiają objęcie pełnego zakresu badanych stężeń w powietrzu (0,03 ÷ 2,3 NDS).

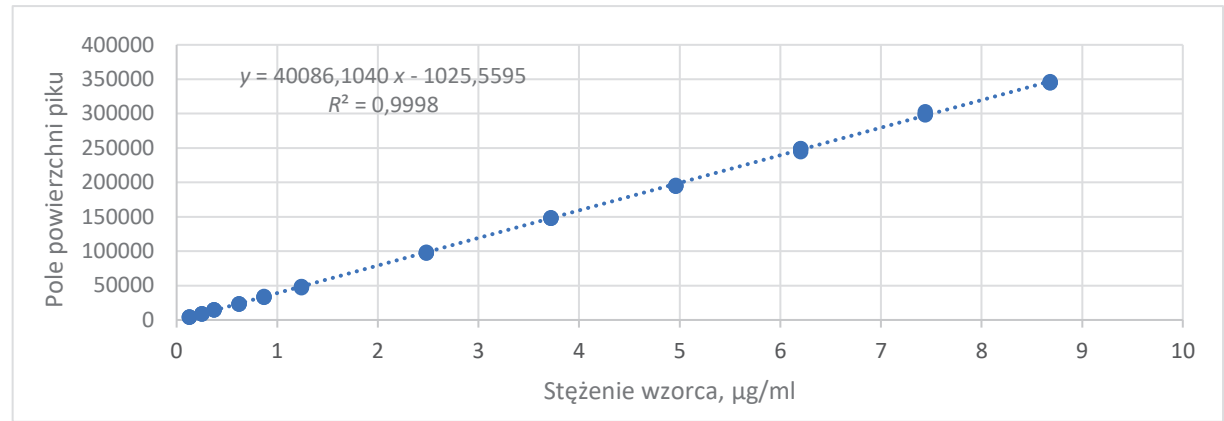
W celu uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono dwanaście roztworów metakrylanu 2,3-epoksypropylu w disiarczku węgla. W celu zbadania zakresu stosowania metody przygotowano trzy serie roztworów wzorcowych metakrylanu 2,3-epoksypropylu o stężeniach: 0,1 µg/ml; 0,2 µg/m; 0,3 µg/m; 0,5 µg/m; 0,7 µg/m; 1,0 µg/m; 2,0 µg/m; 3,0 µg/m; 4,0 µg/m; 5,0 µg/m; 6,0 µg/m; 7,0 µg/ml, które poddano analizie chromatograficznej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4 i na rycinie 3.

Na podstawie uzyskanych danych (tab. 4, ryc. 3) stwierdzono, że w badanym zakresie stężeń wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM w funkcji stężenia metakrylanu 2,3-epoksypropylu mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności 0,81% świadczy o dobrej powtarzalności analiz. Dolna granica badanego zakresu stężeń wynosi 0,1 µg/ml, co przy wyżej opisanych założeniach pobierania próbek i desorpcji odpowiada stężeniu metakrylanu 2,3-epoksypropylu w powietrzu 0,010 mg/m³, czyli 0,033 proponowanej wartości NDS.

W celu oceny precyzji oznaczeń przygotowano po sześć roztworów wzorcowych metakrylanu 2,3-epoksypropylu w disiarczku węgla na trzech poziomach stężeń: 0,3 µg/ml; 3,0 µg/ml; 6,0 µg/ml. Współczynniki zmienności dla każdego z poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 2,94%; 1,51% i 1,47%, zaś średnia precyzja zakresu pomiarowego – 1,98%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 4. Badanie liniowości metody oznaczania metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA)
Table 4. Linearity testing of the 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA) method

Badane parametry	Pole powierzchni pików GMA w roztworach o stężeniu, µg/ml											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
I	4351	9139	14 854	23 578	33 440	49 021	97 454	147 872	194 572	244 707	298 233	345 359
II	4255	9044	14 978	23 266	34 467	48 543	98 695	148 922	194 876	249 541	299 343	344 905
III	4519	8927	15 087	23 453	33 046	47 064	98 334	148 017	195 914	249 117	303 050	346 922
Średnia	4375	9037	14 973	23 432	33 651	48 209	98 161	148 270	195 121	247 788	300 209	345 729
Odchylenie standardowe, S	134	106	117	157	734	1020	638	569	704	2677	2522	1058
Współczynnik nachylenia „a”	35 282	36 438	40 250	37 794	38 768	38 878	39 581	39 858	39 339	39 966	40 351	39 830
Współczynnik zmienności, CV, %	3,05	1,18	0,78	0,67	2,18	2,12	0,65	0,38	0,36	1,08	0,84	0,31
Średni współczynnik nachylenia „a”			38 861									
Średnie odchylenie standardowe, S			314									
Średni współczynnik zmienności, CV, %			0,81									



Rycina 3. Krzywa kalibracyjna metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA) w zakresie 0,1 ÷ 7,0 µg/ml
Figure 3. Calibration curve of 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA) in the range of 0.1 ÷ 7.0 µg/ml

Tabela 5. Wyniki badania precyzji metody oznaczania metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA)
Table 5. Results of the precision test of the method for determining 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA)

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików GMA w roztworach o stężeniu, µg/ml		
	0,3 µg/ml	3 µg/ml	6 µg/ml
I	11 967	152 212	302 182
II	12 023	151 823	306 263
III	11 967	150 159	306 615
IV	11 704	150 413	314 519
V	12 023	145 877	303 329
VI	11 138	149 449	303 329
Średnia	11 804	149 989	306 040
Odchylenie standardowe, S	347	2268	4513
Współczynnik zmienności, CV, %	2,94	1,51	1,47
Średnia precyzja, średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego, %	1,98		

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość próbek w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym z orzecha kokosowego w ilości: I warstwa 100 mg i II warstwa 50 mg, nanoszono (do I warstwy) roztwór metakrylanu 2,3-epoksypropylu tak, aby jego zawartość w rurce wynosiła 3,0 µg. Rurki umieszczano w zamrażarce (temp. około -20°C) i analizowano w określonych odstępach czasowych po 1, 4 i 7 dniach. Za każdym razem z próbkami postępowano analogicznie, jak w przypadku sprawdzania współczynnika desorpcji i porównywano z próbkami o takim samym stężeniu (3 µg/ml) przygotowanymi w dniu wykonywania analizy. Dodatkowo zbadano trwałość roztworu wzorcowego podstawowego (o stężeniu 500 µg/ml), przechowywanego również w zamrażarce (temp. < -20°C). W tym celu w określonych odstępach czasu (po 1, 4 i 7 dniach) przygotowywano roztwory o stężeniu 3,0 µg/ml, rozcieńczając odpowiednio roztwór z zamrażarki i porównywano je z analogicznym roztworem przygotowanym na bieżąco. Wyniki badań waunków

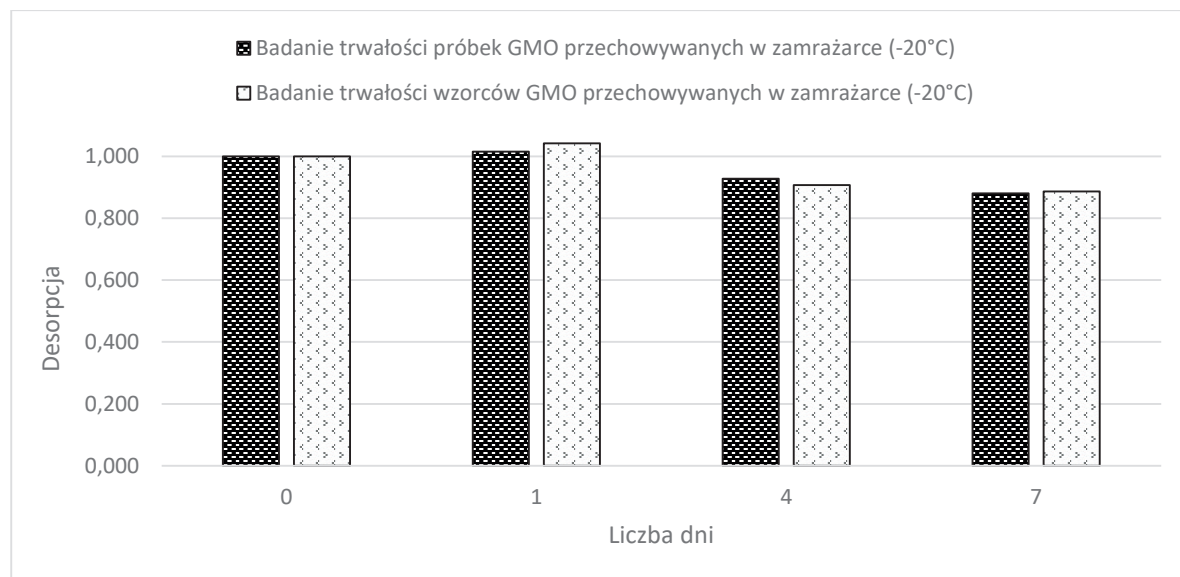
przechowywania próbek metakrylanu 2,3-epoksypropylu i podstawowego roztworu wzorcowego GMA przedstawiono na rycinie 4.

Wyniki wykonanych badań wskazują, że zarówno pobrane próbki powietrza, jak i wzorzec podstawowy o stężeniu 500 µg/ml można przechowywać w zamrażarce (< -20°C) przez 4 dni (desorpcja odpowiednio 92,8% i 90,7%).

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji metakrylanu 2,3-epoksypropylu dla ślepych prób. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6.

Badanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobeckiego* (2004) i normie PN-EN 482. Obliczenia przeprowadzono na podstawie pomiaru sygnałów tła o czasie retencji badanej substancji. Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 0,003 µg/ml i 0,011 µg/ml.



Rycina 4. Badanie trwałości próbek metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA) i podstawowego roztworu wzorcowego GMA o stężeniu 500 µg/ml przechowywanych w zamrażarce (-20°C)

Figure 4. Stability testing of 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA) samples and 500 µg/ml GMA stock standard solution stored in a freezer (-20°C)

Tabela 6. Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA)
Table 6. Determination of the detection and quantification limits of 2,3-epoxypropyl methacrylate (GMA)

Wyznaczone parametry	Wartość sygnału prób ślepych ($n = 10$)	2110
		2052
		2087
		2054
		2109
		2001
		2150
		2120
		2131
		2099
Średnie pole powierzchni pików ($n = 10$)		2091,3
Odchylenie standardowe, S		44,32
Współczynnik zmienności, CV, %		2,12
Współczynnik kierunkowy krzywej wzorcowej		40 086 104
Granica wykrywalności (LOD), $\mu\text{g/ml}$		0,00332
Granica oznaczalności (LOQ), $\mu\text{g/ml}$		0,01106

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,1 ÷ 7,0 $\mu\text{g/ml}$
(0,010 ÷ 0,70 mg/m^3 dla próbki powietrza 10 l)
- granica wykrywalności 0,003 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności 0,011 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji $r = 0,9998$
- niepewność rozszerzona metody 13,23%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania metakrylanu 2,3-epoksypropylu (GMA) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Wskazania spektrometru mas pracującego w trybie SIM/SCAN w funkcji stężenia metakrylanu 2,3-epoksypropylu w badanym zakresie stężeń (0,1 ÷ 7,0 $\mu\text{g/ml}$) mają charakter liniowy. Do pochłaniania par metakrylanu 2,3-epoksypropylu z powietrza należy stosować żywicę XAD-2 umieszczoną w rurkach szklanych w ilości

100/50 mg. Metakrylan 2,3-epoksypropylu jest desorbowany z żywicy XAD-2 przy użyciu disiarczku węgla, a współczynnik desorpcji wynosi 0,97. Pobrane na proponowany sorbent próbki powietrza przechowywane w temperaturze zamrażarki ($< -20^\circ\text{C}$) zachowują trwałość do 4 dni. Metoda w wersji przedstawionej w załączniku umożliwia oznaczanie metakrylanu 2,3-epoksypropylu w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 0,010 mg/m^3 , czyli 0,03 proponowanej wartości NDS.

Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla metakrylanu 2,3-epoksypropylu wobec: 2-bromopropanu, 1-bromopropanu, metakrylanu metylu. Dodatkowo analiza z zastosowaniem spektrometru mas i praca w trybie SIM zapewnia identyfikację badanej substancji w mieszaninie wieloskładnikowej.

PIŚMIENNICTWO

Dobecki M. (2004). Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wydanie trzecie poprawione. Łódź: IMP.

ECHA, European Chemicals Agency (2023). https://echa.europa.eu/documents/10162/7937606/oel_gma_annex1_en.pdf/a1033363-6084-d881-199b-9a4908554402?t=1696507868275 [dostęp: 20.02.2024].

Klimecka A., Wieczorek K., Jurewicz J. i in. (2023). Metakrylan 2,3-epoksypropylu (metakrylan glicydyłu). Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podst. Met. Oceny Środow. Pr. 3(117), 47–77. DOI: 10.54215/PiMOSP/3.117.2023.

IARC, International Agency for Research on Cancer (2000). Glycidol. Some industrial chemicals. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 77, IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum. 77, 469–486. <https://Downloads/mono77.pdf> [dostęp: 26.02.2024].

IARC, International Agency for Research on Cancer (2020). Some industrial chemical intermediates and solvents. IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. Volume 125. <https://publications.iarc.fr/596> [dostęp: 26.02.2024].

OECD, Organisation for Economics Co-operation and Development (2000). Glycidyl methacrylate. SIDS Initial Assessment Report for 10th SIAM. UNEP Publications. <https://hpvchemicals.oecd.org/UI/handler.axd?id=44d6c34e-1889-4efd-a534-47ae7b2986f5> [dostęp: 15.04.2024].

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2003). Method 2537. Methyl & Ethyl Methacrylate: Method 2537, Issue 3, dated 15 March 2003.

PN-EN 482: 2021-08 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008 ze zm.

PROCEDURA OZNACZANIA METAKRYLANU 2,3-EPOKSYPROPYLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY METODĄ CHROMATOGRAPHII GAZOWEJ ZE SPEKTROMETRIĄ MAS

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania metakrylanu 2,3-epoksypropylu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Najmniejsze stężenie metakrylanu 2,3-epoksypropylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,01 \text{ mg/m}^3$.

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Terminy i definicje

W niniejszym dokumencie nie wymieniono terminów i definicji.

4. Zasada metody

Metoda polega na zatrzymaniu par metakrylanu 2,3-epoksypropylu na żywicy XAD-2, desorpcji disiarczkiem węgla oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

5. Postanowienia ogólne

5.1. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z użyciem wagi analitycznej z działką elementarną co najmniej $0,0002 \text{ g}$.

5.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

6. Odczynniki, roztwory i materiały

Podczas analizy, jeśli nie ma innych wymagań, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

6.1. Metakrylan 2,3-epoksypropylu

6.2. Disiarczek węgla

6.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny do chromatografu stosować hel.

6.4. Roztwór wzorcowy podstawowy metakrylanu 2,3-epoksypropylu

Kolbę miarową o pojemności 5 ml zważyć, używając wagi wg punktu 7.9, następnie dodać około $0,0025 \text{ g}$ metakrylanu 2,3-epoksypropylu (ciecz), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić zawartość kolby do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 6.2. Uzyskany w ten sposób roztwór ma stężenie $500 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Obliczyć stężenie metakrylanu 2,3-epoksypropylu w roztworze.

Roztwór przechowywany w zamrażarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 4 dni.

6.5. Roztwór wzorcowy pośredni 2 metakrylanu 2,3-epoksypropylu

Do kolby miarowej o pojemności 5 ml dodać $500 \text{ } \mu\text{l}$ roztworu wzorcowego podstawowego metakrylanu 2,3-epoksypropylu wg punktu 6.4, a następnie uzupełnić zawartość kolby do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 6.2. Uzyskany w ten sposób roztwór ma stężenie $50 \text{ } \mu\text{g/ml}$. Obliczyć stężenie metakrylanu 2,3-epoksypropylu w roztworze.

Roztwór przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

6.6. Roztwory wzorcowe pośrednie metakrylanu 2,3-epoksypropylu

Do kolby miarowej o pojemności 5 ml dodać 1000 μ l roztworu wzorcowego pośredniego 1 RWP wg punktu 6.5, a następnie uzupełnić zawartość kolby do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 6.2. Użytkany w ten sposób roztwór ma stężenie 10 μ g/ml. Obliczyć stężenie metakrylanu 2,3-epoksypropylu w roztworze.

Roztwór przygotować bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

6.7. Roztwory wzorcowe robocze metakrylanu 2,3-epoksypropylu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do sześciu kolb miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego metakrylanu 2,3-epoksypropylu wg punktu 6.6, w mikrolitrach: 10; 20; 30; 50; 70; 100, następnie uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 6.2, szczelnie zamknąć i wymieszać. Do kolejnych sześciu kolb miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego metakrylanu 2,3-epoksypropylu wg punktu 6.5, w mikrolitrach: 40; 60; 80; 100; 120; 140, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość metakrylanu 2,3-epoksypropylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; i 7,00, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $0,01 \div 0,70 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

6.8. Żywica XAD-2

Stosować żywicę XAD-2. Proponowany sorbent jest gotowy do użytku. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według rozdziału 13.

7. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

7.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas

Stosować chromatograf gazowy ze spektrometrem mas.

7.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 1 ml, 5 ml.

7.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział metakrylanu 2,3-epoksypropylu od substancji współistniejących, a także od piku rozpuszczalnika, np. polarną kolumnę o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,50 μ m.

7.4. Mikrostrzykawki

Stosować szklane mikrostrzykawki z igłą do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 5, 10, 50, 100, 500 i 1000.

7.5. Naczynka

Stosować naczynka szklane o pojemności 2 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

7.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 9. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

7.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 60 mm, średnicy wewnętrznej 5 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu lub poli(chloroku winylu).

7.8. Łaźnia ultradźwiękowa

7.9. Waga analityczna

8. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej wg punktu 7.7 umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg żywicy XAD-2 wg punktu 6.8, umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg żywicy XAD-2 wg punktu 6.8 i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

9. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg wymagań normy PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbki powietrza przez rurkę pochłaniającą przygotowaną wg rozdziału 8 przepuścić 10 l badanego powietrza

ze stałym strumieniem objętości około 1,66 l/h oraz 1,5 l dla NDSch z przepływem 100ml/min.

Pobrane próbki przechowywane w zamrażarce zachowują trwałość przez 4 dni.

10. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać rozdzielenie metakrylanu 2,3-epoksypropylu od substancji współistniejących, a także od pików rozpuszczalnika. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach podanych w punkcie 7.3 optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

Parametry pracy kolumny INNOWAX 60 m x 0,25 mm x 0,50 μ m (temperatura programowana):

- czas izotermi początkowej 2 min
- temperatura izotermi początkowej 40°C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min
- izoterma końcowa 200°C
- czas izotermi końcowej 10,5 min
- strumień objętości helu 1,5 ml/min
- ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 μ l
- temperatura 200°C
- podział próbki (split/splitless) bez podziału
- pojemność dozownika 800 μ l.

Parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 200°C
- temperatura źródła jonów 230°C
- temperatura filtra kwadropolowego 150°C
- rodzaj jonizacji elektronami (EI)
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy SIM
- rejestrowane masy m/z: 26 Th; 28 Th; 41 Th; 55 Th; 56 Th; 57 Th
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune”.

11. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 μ l roztworów wzorcowych roboczych metakrylanu 2,3-epoksypropylu wg punktu 6.7. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików z uzyskanych chromatogramów i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość metakrylanu 2,3-epoksypropylu w 1 mililitrze roztworów, w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

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

12. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg rozdziału 9 przesypać oddzielnie każdą warstwę żywicy XAD-2 wg rozdziału 8 do naczynek wg punktu 7.5. Do naczynek dodać po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 6.2. Naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 20 min. Następnie wykonać oznaczanie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy żywicy XAD-2 w warunkach wg rozdziału 10. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnię pików z uzyskanych chromatogramów i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Zawartość metakrylanu 2,3-epoksypropylu, w mikrogramach, w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości metakrylanu 2,3-epoksypropylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy XAD-2. Zawartość metakrylanu 2,3-epoksypropylu oznaczana w krótszej warstwie żywicy XAD-2 nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

13. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 7.5 wsypać po 100 mg żywicy XAD-2, tj. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej przygotowanej wg

rozdziału 8. Następnie dodać mikrostrzykawką po 6 μ l roztworu wzorcowego podstawowego metakrylanu 2,3-epoksypropylu wg punktu 6.4. W szóstym naczynku przygotować roztwór kontrolny zawierający tylko dłuższą warstwę żywicy XAD-2. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczyniek po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 6.2. Przed wykonaniem oznaczania chromatograficznego naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 20 min.

Jednocześnie wykonać oznaczanie metakrylanu 2,3-epoksypropylu w co najmniej w trzech roztworach porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 6 μ l roztworu wzorcowego podstawowego metakrylanu 2,3-epoksypropylu wg punktu 6.4 do naczyniek zawierających po 1 ml disiarczku węgla wg punktu 6.2. Tak uzyskane roztwory badać chromatograficznie w warunkach wg rozdziału 10.

Współczynnik desorpcji metakrylanu 2,3-epoksypropylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{(P_d - P_o)}{P_p}$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku metakrylanu 2,3-epoksypropylu na chromatogramach roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji metakrylanu 2,3-epoksypropylu na chromatogramach roztworu kontrolnego,
- P_p – średnia powierzchnia piku metakrylanu 2,3-epoksypropylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji metakrylanu 2,3-epoksypropylu ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii żywicy XAD-2 wg punktu 6.8.

14. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie metakrylanu 2,3-epoksypropylu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa metakrylanu 2,3-epoksypropylu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- m_2 – masa metakrylanu 2,3-epoksypropylu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- d – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczona wg punktu 13.