

Oznaczanie kwasu akrylowego w powietrzu środowiska pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej¹

dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI
mgr MARZENA BONCZAROWSKA
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS: 79-10-7

Słowa kluczowe: kwas akrylowy, metoda oznaczania, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: acrylic acid, determination method, workplace air, HPLC.

Streszczenie

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania kwasu akrylowego w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym.

Metoda polega na adsorpcji kwasu akrylowego w dwóch połączonych szeregowo rurkach, wypełnionych żywicą Supelite DAX-8, wymyciu zatrzymanego związku za pomocą mieszaniny metanolu

i wody oraz chromatograficznym oznaczeniu otrzymanego eluatu.

Metoda umożliwia oznaczanie kwasu akrylowego w zakresie stężeń $1 \div 40 \text{ mg/m}^3$ (dla próbki powietrza o objętości 20 l). Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi $0,02 \text{ }\mu\text{g/ml}$.

Opracowana metoda oznaczania kwasu akrylowego została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

Summary

A new procedure has been developed for the assay of acrylic acid with high-performance liquid chromatography (HPLC) with an ultraviolet detector. The method is based on the adsorption of acrylic

acid in two (connected in a series) sorbent tubes containing Supelite DAX-8 resin. The adsorbed compound is eluted with a methanol: water (1:1) mixture. The resulting solutions are analysed with

¹ Publikacja przygotowana 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.

HPLC with ultraviolet ($\lambda=210$ nm) detection. The working range of the analytical method is from 0.002 to 0.08 mg/ml (1 – 40 mg/m³ for a 20-L air sample). Limit of quantification: 0.02 μ g/ml.

The developed method of determining acrylic acid has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

WPROWADZENIE

Kwas akrylowy jest w temperaturze pokojowej bezbarwną cieczą o ostrym, gryzącym zapachu, która w niższych temperaturach (poniżej 13 °C) występuje w postaci stałej. Kwas akrylowy w każdym stosunku miesza się z wodą oraz z etanolem i eterem etylowym. Jest rozpuszczalny w: acetonie, benzenie i tetrachlorku węgla. W obecności tlenu, w podwyższonej temperaturze, pod wpływem światła lub metali ulega polimeryzacji. Kwas akrylowy jest najczęściej otrzymywany na drodze utleniania akryladehydu. Związek ten może być otrzymywany także w reakcji kondensacji etylenu z kwasem cyjanowodorowym, przez hydrolizę akrylonitrylu lub w reakcji: acetyleny, tlenku węgla i wody, przy zastosowaniu katalizatora niklowego.

Kwas akrylowy jest stosowany jako półprodukt w syntezie organicznej oraz do produkcji: tworzyw sztucznych (akrylany), żywic jonowymiennych lub hydrożeli. Polimery powstające na bazie kwasu akrylowego są stosowane do produkcji: farb i lakierów, klejów, tekstyliów i papieru. Tworzywa akrylowe są stosowane w: budownictwie, przemyśle motoryzacyjnym, zabawkarskim oraz w medycynie w postaci: soczewek kontaktowych, aparatów słuchowych, oraz jako wypełnienia dentystryczne.

Kwas akrylowy działa silnie drażniąco na układ oddechowy. Wdychanie kwasu akrylowego może prowadzić do obrzęku płuc. Związek ten wykazuje także działanie żrące i drażniące na skórę i błony śluzowe oczu (HSDB 2012; *Szymańska, Bruchajzer* 2012). W piśmiennictwie nie ma danych dostarczających dowodów dotyczących rakotwórczego działania kwasu akrylowego. W

IARC, podobnie jak w ACGIH, zakwalifikowano kwas akrylowy do grupy związków, które nie są klasyfikowane jako rakotwórcze dla ludzi (IARC grupa 3., ACGIH grupa A4., (IARC 1999; ACGIH 2011).

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia ludzi kwas akrylowy został zaklasyfikowany w WE (nr 1272/2008) jako substancja ciekła łatwopalna, kategoria zagrożenia 3. (Flam. Liq. 3), wykazująca toksyczność ostrą przy wdychaniu, po naniesieniu na skórę i po połknięciu, kategoria zagrożenia 4. (Acute Tox. 4) oraz działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 1.A (Skin Corr. 1A). Wartości normatywów higienicznych w Polsce dla kwasu akrylowego wynoszą: NDS 20 mg/m³ i NDSCh 50 mg/m³ (DzU 2002 r., nr 217, poz. 1833). Zespół Ekspertów Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla kwasu akrylowego na poziomie 10 mg/m³ (*Szymańska, Bruchajzer* 2012).

Kwas akrylowy jest zwykle oznaczany z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (OSHA) lub kapilarnej chromatografii gazowej (*Vairavamurthy* i in. 1986; PN 1992). Celem badań było opracowanie metody umożliwiającej oznaczenie kwasu akrylowego w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 1 ÷ 40 mg/m³, czyli od 1/10 proponowanej wartości NDS do 4 proponowanych wartości NDS, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 482:2012.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf cieczowy firmy Waters model „Breeze” wyposażony w: pompę binarną, termostat, detektor spektrofotometryczny (Waters 2487), automatyczny dozow-

nik próbek, termostat i komputer z programem sterowania i zbierania danych oraz chromatograf cieczowy firmy Waters model „Alliance” wyposażony w: pompę poczwórną, termostat, detektor spektrofotometryczny (Waters PAD 2996), automatyczny dozownik próbek, termostat oraz kom-

puter z programem sterowania i zbierania danych. Kolumna analityczna Supelcosil LC-8 150 x 3 mm, ziarno 5 μm . Aspiratory niskoprzepływowe firmy SKC model 222 do pobierania próbek powietrza.

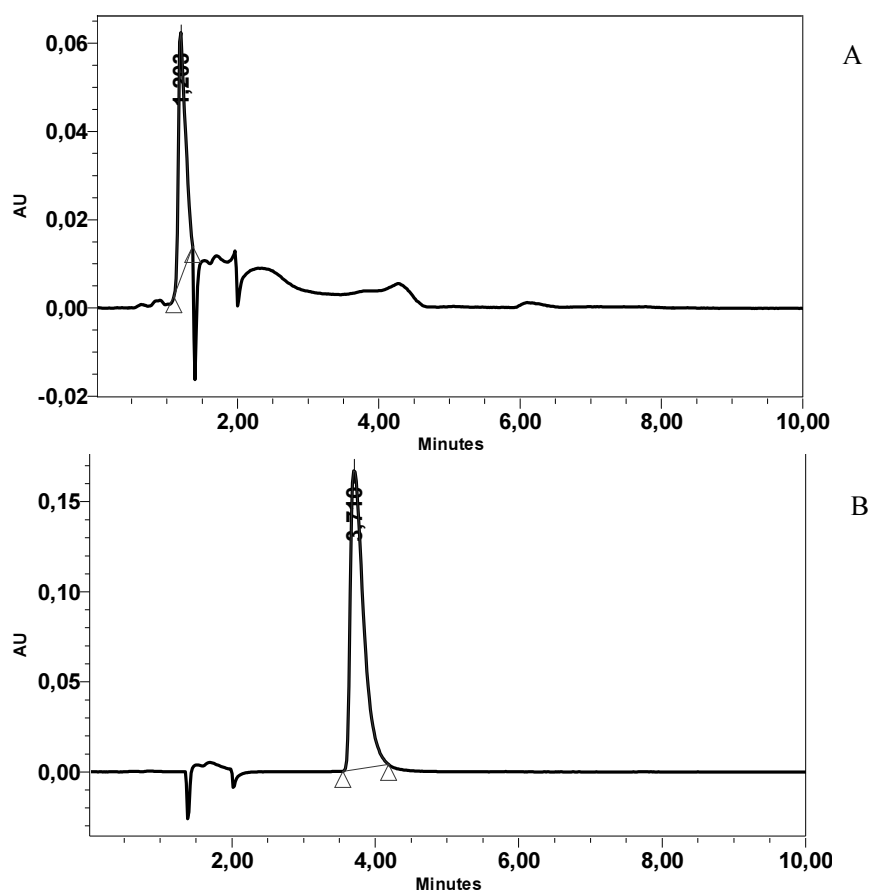
Odczynniki, materiały i sprzęt pomocniczy

W badaniach wykorzystano: kwas akrylowy (Aldrich), kwas metakrylowy (Aldrich), acetonitryl (JT Baker), metanol (JT Baker), kwas fosforowy (V) 85-procentowy (POCh), wodę o czystości do HPLC (Millipore Q-Plus) oraz żywicę Supelite DAX-8 (Supelco, dostępny przez Sigma-Aldrich), rurki szklane do pobierania próbek powietrza, a także pipety automatyczne nastawne o pojemności 0,02 ÷ 0,2 ml i 0,1 ÷ 1 ml szkło laboratoryjne, strzykawkę do cieczy.

Ustalenie warunków oznaczania

W wyniku przeprowadzonych badań wstępnych

ustalono, że zastosowanie w analizie instrumentalnej kolumn wypełnionych złożami typu C-18 lub C-8 i zastosowanie do elucji mieszaniny wody i acetonitrylu nie umożliwia oznaczania kwasu akrylowego, gdyż w podanych warunkach związek ten nie ulega zatrzymaniu w kolumnie analitycznej. Przeprowadzono modyfikację fazy ruchomej za pomocą dodatku kwasu fosforowego, co pozwoliło na chromatograficzne oznaczenie kwasu akrylowego z wykorzystaniem kolumny wypełnionej złożem typu oktylowego (C-8), (rys 1). W przypadku zastosowania do oznaczeń warunków podanych w tabeli 1., czas retencji kwasu akrylowego na kolumnie typu C-8 (150 x 3 mm) wynosi około 4 min. Badanie dotyczące wyboru długości fali analitycznej wykonano z wykorzystaniem detektora diodowego, analizując widmo kwasu akrylowego w zakresie długości fal 200 ÷ 400 nm. Wynik badania przedstawiono na rysunku 2. Analiza widma UV badanego związku prowadzi do wniosku, że optymalną do oznaczeń ilościowych długością falą analityczną jest $\lambda = 210 \text{ nm}$.

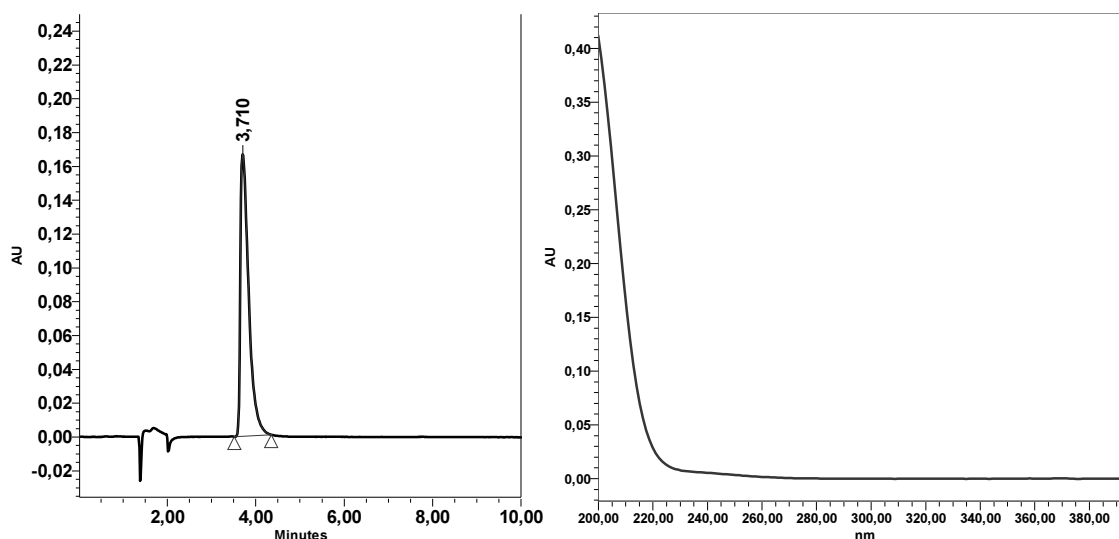


Rys 1. Analiza roztworu kwasu akrylowego w kolumnie LC-8 przy zastosowaniu mieszaniny wody i acetonitrylu 96: 4 (A) i tej samej mieszaniny z dodatkiem 0,1 (v:v) kwasu fosforowego (B)

Tabela 1.

Warunki pracy chromatografu cieczonego z detektorem UV-VIS

Faza ruchoma	Waters Symmetry C-8 150 x 2,1 mm, ziarno 3,5 μm		
	acetonitryl	woda	kwas fosforowy
Program – izokratycznie (v:v:v)	4	96	0,1
Strumień objętości	0,25 ml/min		
Temperatura kolumny	25°C,		
Długość fali analitycznej	210 nm (UV-VIS)		
Objętość próbki	10 μl		



Rys 2. Chromatogram i widmo UV kwasu akrylowego w zakresie 200 ÷ 400 nm

Dobór warunków pobierania próbek powietrza i wyznaczenie wielkości współczynnika desorpcji

Z dostępnych danych piśmiennictwa wynika, iż do pobierania próbek powietrza do oznaczania stężeń kwasu akrylowego wykorzystuje się najczęściej rurki sorpcyjne wypełnione żywicą Amberlite XAD-8 (OSHA 1981) lub sorbentem Anasorb 708 (OSHA 2005). Sorbenty te, w przeciwieństwie do: żelu krzemionkowego, węgla aktywowanego lub innych żywic diwinylobenzenowych (XAD-2, XAD-4), zapewniają możliwość zaadsorbowania kwasu akrylowego, nawet w przypadku przepuszczania przez rurkę powietrza o wilgotności rzędu 80%. W chwili obecnej nie ma w ofercie handlowej żywicy XAD-8, a Anasorb 708 jest dostępny jedynie w postaci gotowych rurek sorpcyjnych. Z tego względu zdecydowano o sprawdzeniu możliwości zastosowania do oznaczeń kwasu akrylowego odpowiednika Amberlitu XAD-8 – żywicy Supelite DAX-8 znajdującej się w ofercie firmy Sigma-Aldrich.

Celem zbadania odzysku kwasu akrylowego z rurek sorpcyjnych wypełnionych żywicą Supelite DAX-8 (100 mg) przygotowano trzy serie po sześć rurek, na które naniesiono po 100 μl metanolowych roztworów kwasu akrylowego o stężeniach: 0,2; 0,8 i 8 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika, rurki desorbowano, przepuszczając przez nie 10 ml mieszaniny metanolu i wody (1:1). Eluaty zbierano do kolb pomiarowych o pojemności 10 ml, uzupełniano do kreski, a następnie po wymieszaniu część roztworów przenoszono do o pojemności 1 ml i poddawano analizie chromatograficznej. Wyniki badania odzysku kwasu akrylowego z żywicy Supelite DAX-8, przedstawione w tabeli 2., wskazują, iż sorbent ten może być stosowany do pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy. Z danych tabeli 2. wynika, że współczynniki odzysku kwasu akrylowego z żywicy DAX-8, wmywanej za pomocą 10 ml mieszaniny metanolu i wody (1:1, v:v) dla trzech analizowanych stężeń wynoszą odpowiednio: 92,6; 96,2 i 90,0%. Średnia wartość współczynnika odzysku wynosi prawie 93%.

Tabela 2.

Badanie odzysku kwasu akrylowego pobranego na rurki szklane wypełnione żywicą Supelite DAX-8

Medium pochłaniające	Ilość kwasu akrylowego naniesiona na sorbent, µg	Absorbancja		Współczynnik odzysku, %	Średnia wartość współczynnika odzysku, %	
		roztwór kontrolny	ekstrakt			
Żywica Supelite DAX-8	20	198 944,1	177 753,3	88,4	92,6	
		201 656,1	177 872,2	88,5		
		202 525,7	195 527,4	97,3		
	80	795 530,3 754 275,6 738 927,2	200 635,9	187 644,1		99,8
			177 658,9	177 658,9		93,3
						88,4
						<i>S</i> 5,0
						<i>CV</i> 5,4
800	778 2698,4 768 0795,2 778 5124,9	773 756,1	773 756,1	101,4		
		711 758,9	711 758,9	93,3		
		747 502,9	747 502,9	98,0		
800	778 2698,4 768 0795,2 778 5124,9	704 908,6	704 908,6	92,4		
		684 177,3	684 177,3	89,7		
		783 198,7	783 198,7	102,7		
				<i>S</i> 5,3		
				<i>CV</i> 5,4		
		7 309 588,6	7 309 588,6	94,3		
		7 209 537,8	7 209 537,8	93,0		
		6 731 502,4	6 731 502,4	86,9		
		6 973 147,2	6 973 147,2	90,0		
		6 310 392,1	6 310 392,1	81,4		
		7 298 514,8	7 298 514,8	94,2		
				<i>S</i> 5,1		
				<i>CV</i> 5,6		
Średni współczynnik odzysku, Śr, %					92,9	
Odchylenie standardowe, <i>S</i>					5,5	
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %					5,9	

Celem zbadania wpływu przepuszczania powietrza na odzysk kwasu akrylowego z rurek sorpcyjnych wypełnionych żywicą Supelite DAX-8 (100 mg) przygotowano trzy serie po sześć rurek, na które naniesiono po 100 µl metanowych roztworów kwasu akrylowego o stężeniach: 0,2; 0,8 i 8 mg/ml, co odpowiada: 20; 80 i 800 µg kwasu akrylowego naniesionego na sorbent. Przez tak przygotowane rurki przepuszczano około 20 l powietrza ze strumieniem objętości 0,1 l/min. Następnie rurki desorbowano, przepuszczając przez nie 10 ml mieszaniny metanolu i wody (1:1). Eluaty zbierano do kolb pomiarowych o pojemności 10 ml, uzupełniano do kreski, a następnie po wymieszaniu przenoszono część roztworów do wial o pojemności 1 ml i poddawano analizie chromatograficznej. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wykazano

(tab. 3.), że przyjęty sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje istotnych strat ilościowych kwasu akrylowego naniesionego na wybrany sorbent. Wartości odzysku dla trzech analizowanych stężeń (2; 8 i 80 µg/ml) wynoszą odpowiednio: 93,2; 103,8 i 95,5%. Średnia wartość współczynnika odzysku wynosi 97,5% (SD – 7,8).

Na podstawie wyników badań przeprowadzonych analogicznie, lecz z zastosowaniem dwóch szeregowo połączonych rurek sorpcyjnych i przy wilgotności względnej 65% wykazano, że straty spowodowane przepuszczaniem powietrza przez rurki wypełnione żywicą Supelite DAX-8 wynoszą średnio około 4% (1,1 ÷ 6,3%). Dlatego do pobierania próbek powietrza powinno się stosować zestaw złożony z dwóch rurek, każda wypełniona 100 mg żywicy.

Tabela 3.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza przy użyciu rurek szklanych wypełnionych sorbentem Supelite DAX-8

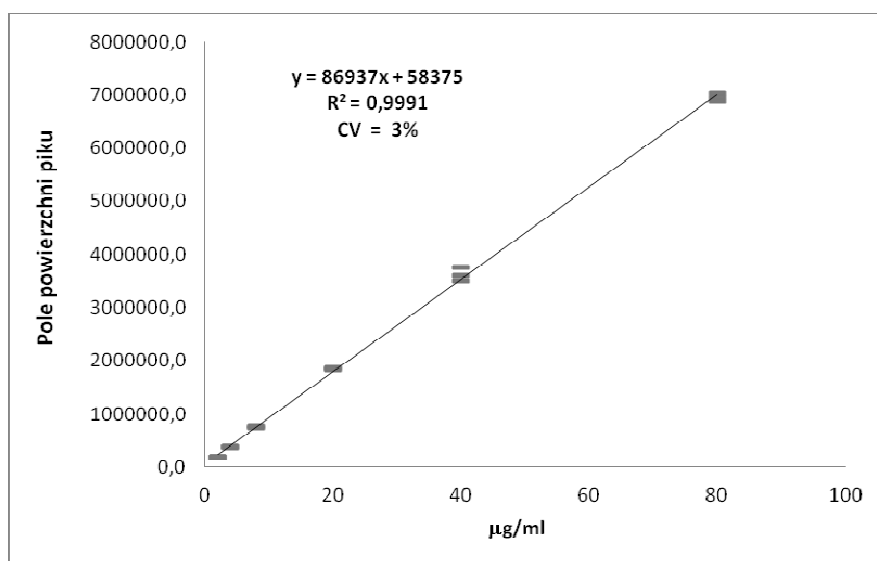
Ilość kwasu akrylowego naniesiona na sorbent, µg	Absorbancja		Współczynnik odzysku, %	Średnia wartość współczynnika odzysku, %
	roztwór kontrolny	roztwór po przepuszczeniu powietrza przez sorbent		
20	180 856,6	163 015,6	89,5	93,2
	182 321,3	171 349,3	94,0	
	183 417,6	184 966,5	101,5	
		153 898,0	84,5	
		182 548,6	100,2	
		162 569,3	89,2	
			S 6,7 CV 7,2	
80	679 175,7	717 094,4	105,2	103,8
	699 928,4	735 015,5	107,8	
	666 254,0	691 892,7	101,5	
		726 829,4	106,6	
		706 755,2	103,7	
		670 039,2	98,3	
			S 3,5 CV 3,4	
800	6 922 000,4	6 834 385,6	100,5	95,5
	6 658 456,5	6 878 972,3	101,1	
	6 828 634,8	5 542 333,6	81,5	
		6 983 696,4	102,7	
		6 710 491,3	98,6	
		6 024 223,4	88,6	
			S 8,5 CV 8,9	
Średni współczynnik odzysku, Śr, %		97,5		
Odchylenie standardowe, S		7,8		
Współczynnik zmienności, CV, %		8,0		

Kalibracja i precyzja

Celem określenia zakresu roboczego i zakresu liniowości metody naniesiono po 100 µl metanowych roztworów kwasu akrylowego o stężeniach: 0; 0,2; 0,4; 0,8; 2,0; 4,0 i 8,0 mg/ml na trzy serie po siedem rurek wypełnionych 100 mg Supelitu DAX-8. Po odparowaniu rozpuszczalnika, kwas akrylowy wymywano do kolb pomiarowych o pojemności 10 ml, przepuszczając przez rurki 10 ml mieszaniny metanolu i wody (1:1). Po uzupełnieniu kolb pomiarowych do kreski mieszaniną metanolu i wody oraz wymieszaniu, przenoszono część ekstraktu do wial o pojemności 1 ml i poddawano analizie chromatograficznej. Wyniki badania zakresu liniowości metody przedstawiono graficznie na rysunku 3. Z przedstawionych danych wynika, iż zależność odpowiedzi detekto-

ra od stężenia kwasu akrylowego ma charakter liniowy w zakresie od 2 do 80 µg/ml. Zależność tę można opisać równaniem $y = 86937x + 58375$. Wyrażony w procentach błąd względny CV wynosi 3%, a współczynnik korelacji r jest równy 0,999.

Celem określenia granic wykrywalności oznaczalności metody wzorzec kwasu akrylowego o stężeniu 2 µg/ml rozcieńczono 10-krotnie metanolem i poddano analizie chromatograficznej (10 analiz). Badanie granicy wykrywalności i oznaczalności kwasu akrylowego przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w pracy *Dobeckiego* (2004), obliczając odchylenie standardowe pól powierzchni pików, a następnie granicę wykrywalności i granicę oznaczenia ilościowego. Wynoszą one odpowiednio: 0,006 i 0,02 µg/ml.



Rys. 3. Krzywa wzorcową kwasu akrylowego na żywicy Supelite DAX-8

Badanie trwałości pobranych próbek powietrza

W celu zbadania trwałości roztworu kwasu akrylowego przygotowano w metanolu roztwór tego związku o stężeniu 8 mg/ml. Roztwór przechowywano sześć tygodni w szczelnie zamkniętym naczyniu w chłodziarce. Po tym czasie z badanego roztworu przygotowano dziesięć rozcieńczeń (100-krotnych), które poddano analizie chromatograficznej. Wyniki porównano z wynikami analiz metanolowego roztworu kwasu akrylowego o tym samym stężeniu, który przygotowano w dniu badania. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że roztwór kwasu akrylowego przechowywany w szczelnie zamkniętych naczyniach w chłodziarce jest trwały przez co najmniej sześć tygodni.

Celem zbadania trwałości próbek kwasu akrylowego pobranych za pomocą rurek wypełnionych ży-

wicą Supelite DAX-8 (100 mg) przygotowano trzy serie po sześć rurek, na które naniesiono po 100 µl roztworów kwasu akrylowego o stężeniach: 0,2; 0,8 i 8,0 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika rurki szczelnie zamykano i umieszczano w hermetycznych pojemnikach w chłodziarce. Po 14, 24 i 34 dniach przechowywania kwas akrylowy wymywano z rurek, przepuszczając przez nie 10 ml mieszaniny metanolu i wody (1:1) i poddawano analizie chromatograficznej, porównując uzyskane wyniki z wynikami analiz eluatów kwasu akrylowego przygotowanych w dniu analizy. Wyniki badań warunków przechowywania próbek zebrano w tabeli 4. Na podstawie uzyskanych danych wykazano, że próbki kwasu akrylowego pobrane na żywicę Supelite DAX-8 i przechowywane w hermetycznych pojemnikach w chłodziarce są trwałe przez okres co najmniej 34 dni. Średni współczynnik odzysku dla trzech stężeń analizowanych po 34 dniach przechowywania wynosi 99,6% (*SD* 5,8; *CV* 5,9%).

Tabela 4.

Wpływ czasu przechowywania na trwałość kwasu akrylowego pobranego na żywicę Supelite DAX-8

Czas, dni	Ilość kwasu akrylowego naniesiona na sorbent, mg								
	0,02			0,08			0,8		
14	92,2	97,0	98,3	95,7	106,6	109,6	98,2	104,0	100,4
	95,3	94,6	97,1	91,7	107,8	96,5	97,4	104,3	102,8
	Śr 95,7			Śr 101,3			Śr 101,2		
	S 2,2			S 7,6			S 3,0		
	CV 2,3			CV 7,5			CV 2,9		

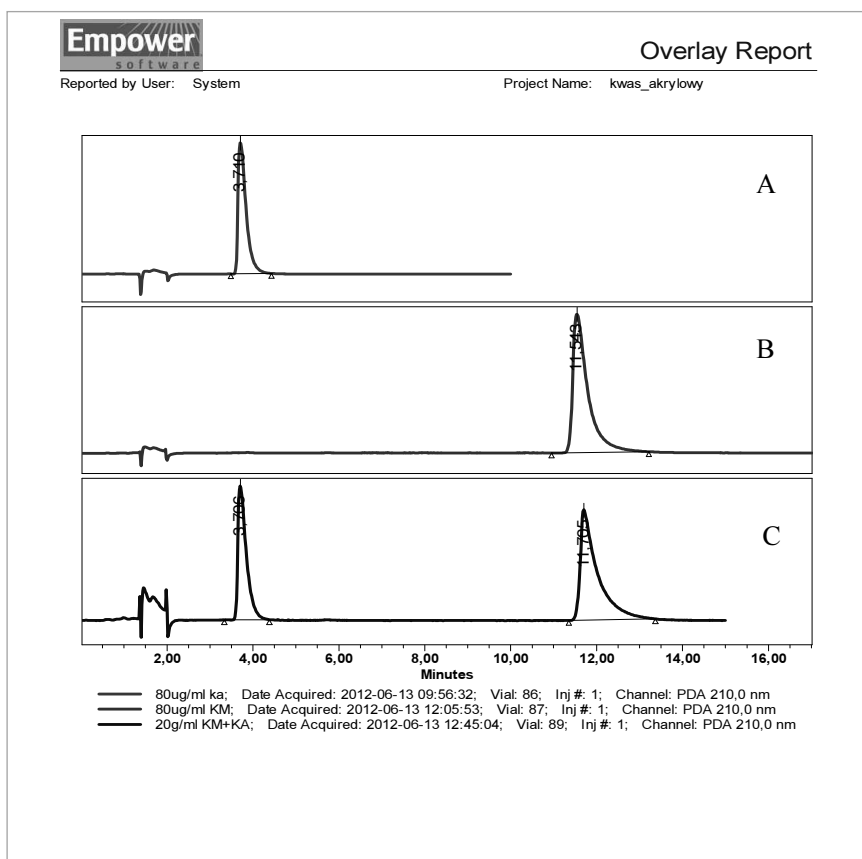
cd. tab. 4.

Czas, dni	Ilość kwasu akrylowego naniesiona na sorbent, mg								
	0,02			0,08			0,8		
24	91,5	104,9	99,3	105,0	96,1	105,5	100,9	101,7	97,8
	104,3	101,4	99,2	90,1	94,9	95,9	104,7	93,4	94,1
	Śr	100,1		Śr	97,9		Śr	98,8	
	S	4,8		S	6,1		S	4,5	
	CV	4,8		CV	6,2		CV	4,5	
34	99,5	95,6	96,2	90,3	102,4	94,6	100,4	103,1	107,2
	106,9	105,4	111,0	103,2	113,0	104,8	96,0	89,4	88,1
	Śr	102,4		Śr	101,4		Śr	97,4	
	S	6,3		S	8,0		S	7,6	
	CV	6,1		CV	7,9		CV	7,8	
Średni współczynnik odzysku, Śr			99,6						
Odchylenie standardowe, S			5,8						
Współczynnik zmienności, CV, %			5,9						

Selektywność

Sprawdzono selektywność oznaczeń kwasu akrylowego w obecności najczęściej współwystępującej w środowisku pracy substancji, czyli kwasu metakrylowego. W tym celu przygotowano roztwory obu kwasów o stężeniach 80 µg/ml, a następnie mieszaninę obu związków. Przygotowane roztwory analizowano oddzielnie, sprawdzając możliwość selektywnego oznaczenia kwasu akrylowego przy zastosowaniu kolumny Supelcosil LC-8 i eluowanej mieszaniną wody oraz acetonitrylu z dodatkiem kwasu fosforowego. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wykazano, że zastosowanie kolumny Supelcosil LC-8 150

x 3 mm oraz podanych w tabeli 1. warunków pracy chromatografu cieczowego umożliwia selektywne oznaczanie kwasu akrylowego w obecności kwasu metakrylowego (rys. 4.). Inne, potencjalnie najczęściej współwystępujące związki (akrylany, rozpuszczalniki tworzyw sztucznych) charakteryzują się innymi właściwościami fizykochemicznymi i podane warunki analizy powinny w większości przypadków zapewnić możliwość selektywnego oznaczenia kwasu akrylowego. Podane warunki rozdzielności chromatograficznej należy jednak traktować jako przykładowe i modyfikować je (skład ilościowy i jakościowy fazy ruchomej), w zależności od składu analizowanej mieszaniny.



Rys. 4. Chromatogramy wzorców kwasu akrylowego (A), kwasu metakrylowego (B) i mieszaniny obu związków (C)

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482: 2012.

Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy metody wynosi od 1/10 proponowanej wartości NDS do 4 proponowanych wartości NDS
- krzywe kalibracyjne charakteryzujące się dużą wartością współczynnika korelacji ($r = 0,999$), co świadczy o liniowości wska-

zań detektora chromatografu cieczowego w badanym zakresie stężeń

- wyznaczono: granice wykrywalności i oznaczalności, współczynniki desorpcji kwasu akrylowego z zastosowanego sorbentu na trzech poziomach stężeń, całkowitą precyzję i względną niepewność całkowitą metody.

Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania. Wyznaczone parametry walidacyjne zamieszczono w Załączniku w Procedurze analitycznej.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania kwasu akrylowego w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (UV).

Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- połączone w szeregu dwie rurki adsorpcyjne wypełnione żywicą Supelite DAX-8 (100 mg) zapewniają ilościowe wyodrębnienie kwasu akrylowego z badanego powietrza

- próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 34 dni.

Dobrano parametry chromatograficznego oznaczania:

- do oznaczania wytypowano kolumnę Supelcosil LC-8 150 x 3 mm eluowaną mieszaniną: acetonitrylu, wody i kwasu fosforowego (4: 96: 0,1), co pozwala na selektywne oznaczanie kwasu akrylowego w obecności kwasu metakrylowego

Opracowana metoda oznaczania stężeń kwasu akrylowego może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy i 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.

PIŚMIENNICTWO

ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2011) Threshold limit values for chemical substances and Physical Agents. Biological Exposure Indices, Cincinnati OH – TWA

Dobecki M. (2004) Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Łódź, Instytut Medycyny Pracy Wyd. III popr.

HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2012) Acrylic acid. [<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/P?/temp/~htQD5n:1>].

IARC (1999) Acrylic acid. IARC Monograph on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 71, 1223–1230. [<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono71-60.pdf>].

Occupational Safety & Health Administration. OSHA Index of Sampling & Analytical Methods # 28 Acrylic acid.

[<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org028/org028.html>].

Occupational Safety & Health Administration. OSHA Index of Sampling & Analytical Methods # PV2005 Acrylic acid/Methacrylic acid. [<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2005/2005.html>].

PN-92-Z-04113/08: Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości związków akrylowych – Oznaczanie kwasu akrylowego na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

PN-EN 482:2012: Powietrze na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych. European Committee for Standardization. Centralny Sekretariat: rue de Stassart, 36B-1050 Bruksela.

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

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 19 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217/2002, poz. 1833.

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.

Szymańska J.A., Bruchajzer E. (2012) Kwas akrylowy. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(74), 69–9.

Vairavamurthy A., Andrae M. O., Brooks J. M. (1986) Determination of acrylic acid in aqueous samples by electron capture gas chromatography after extraction with tri-n-octylphosphine oxide and derivatization with pentafluorobenzyl bromide. Anal. Chem. 58, 2684–2687.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA KWASU AKRYLOWEGO W POWIETRZU ŚRODOWISKA PRACY METODĄ WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ

1. Zakres stosowania procedury

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania kwasu akrylowego (nr CAS: 79-10-7) w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie kwasu akrylowego, jakie można oznaczyć, w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 1 mg/m^3 .

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 kwasu akrylowego w rurce wypełnionej żywicą Supelite DAX-8, wymyciu zatrzymanego związku za pomocą mieszaniny metanolu i wody oraz chromatograficznym oznaczeniu eluatu przy zastosowaniu detektora spektrofotometrycznego.

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 $0,0002 \text{ g}$.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się substancji wzorcowych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte roztwory oraz odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetonitryl do HPLC

Stosować acetonitryl o czystości do HPLC

5.2. Kwas akrylowy

Stosować według punktu 4.

5.3. Kwas fosforowy

Stosować kwas fosforowy 85-procentowy.

5.4. Metanol do HPLC

Stosować metanol o czystości do HPLC.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy kwasu akrylowego

Odważyć dokładnie 8 mg kwasu akrylowego wg punktu 5.2., przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml , rozpuścić w metanolu wg punktu 5.4. i uzupełnić metanolem do kreski; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera $0,8 \text{ mg}$ kwasu akrylowego.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze kwasu akrylowego

Do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności $1,0 \text{ ml}$ odmierzyć za pomocą pipet wg punktu 6.4. odpowiednio: 0 ; $0,025$; $0,05$; $0,1$; $0,25$ $0,5$ i $1,0 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5. i uzupełnić do kreski metanolem wg punktu 5.4. Stężenia kwasu akrylowego w tak przygotowanych roztworach wynoszą odpowiednio: 0 ; $0,02$; $0,04$; $0,08$; $0,2$; $0,4$ i $0,8 \text{ mg/ml}$.

5.7. Woda o czystości do HPLC

Stosować wodę o czystości do HPLC.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy.

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym umożliwiającym wykonanie oznaczeń przy długości fali 210 nm .

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną stalową o długości 150 mm i średnicy wewnętrznej 3 mm wypełnioną fazą oktylową (C-8) o średnicy ziaren 5 μ m.

6.3. Kolby pomiarowe

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 1,0 i 10 ml.

6.4. Pipety automatyczna nastawna

Stosować pipetę automatyczną nastawną 0,02 ÷ 0,2 ml i 0,1 ÷ 1 ml.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem, umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym strumieniem objętości według punktu 7.

6.6. Rurki sorpcyjne

Stosować rurki sorpcyjne szklane o długości 70 mm i średnicy wewnętrznej 6 mm.

6.7. Żywica Supelite DAX-8

Stosować żywicę Supelite DAX-8 lub jej odpowiednik innej firmy (np. Anasorb 708).

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-7.

Tabela 1.

Warunki pracy chromatografu cieczowego

Kolumna	Supelcosil LC-8 150 x 3 mm ziarno 5 μ m
Faza ruchoma	Acetonitryl: woda: kwas fosforowy
Program – izokratycznie	4 : 96 : 0,1
Prędkość przepływu	0,3 ml/min
Objętość próbki	10 μ l
Temperatura kolumny	25 °C
Długość fali analitycznej	λ – 210 nm

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do siedmiu rurek sorpcyjnych wg punktu 6.6. wypełnionych 100 mg żywicy Supelite DAX-8 wg punktu 6.7. nanieść za pomocą pipety automatycznej wg punktu 6.4. po 0,1 ml roztworów wzorcowych roboczych kwasu akrylowego wg punktu 5.6. Po odparowaniu rozpuszczalnika przepuścić przez rurki do kolb pomiarowych o pojemności 10 ml po 10 ml mieszaniny metanolu i wody zmieszanych w stosunku objętościowym 1: 1. Kolby uzupełnić do kreski, wymieszać, a uzyskane roztwory poddać analizie chromatograficznej. Sporządzić krzywą wzorcową, odkładając

Za pomocą pompy wg punktu 6.5. przepuścić przez zestaw złożony z dwóch połączonych szeregowo rurek sorpcyjnych wg punktu 6.6. wypełnionych po 100 mg żywicy wg punktu 6.7. (druga rurka służy jako rurka kontrolna) około 20 l powietrza ze stałym strumieniem objętości do 0,1 l/min. Pobrane próbki powietrza należy zabezpieczyć i do czasu analizy przechowywać w chłodziarce. Tak przechowywane próbki są trwałe przez sześć tygodni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać skład fazy ruchomej, aby zapewnić selektywne oznaczanie kwasu akrylowego od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej wg punktu 6.2. oznaczanie można wykonać przy zastosowaniu warunków podanych w tabeli 1. Podane warunki należy traktować jako warunki przykładowe.

W przypadku współwystępowania substancji interferujących, należy tak dobrać warunki rozdziału chromatograficznego, by zapewnić selektywne oznaczenie kwasu akrylowego.

na osi odciętych zawartość kwasu akrylowego na rurce (w miligramach), a na osi rzędnych – wartość pola powierzchni (wysokości) piku tego związku. Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Każdą rurkę sorpcyjną eluować za pomocą 10 ml mieszaniny metanolu i wody (1:1 v:v). Kolby uzupełnić do kreski i wymieszać. Roztwory poddać analizie chromatograficznej. W przypadku próbek, których wartości pól powierzchni analizowanych pików przekraczają zakres roboczy meto-

dy, należy wykonać powtórne oznaczenie, rozcieńczając dodatkowo próbkę. Dodatkowe rozcieńczenie uwzględnić w obliczeniach. Zawartość substancji oznaczana w drugiej rurce nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w pierwszej rurce, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie kwasu akrylowego (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

m_1 – zawartość kwasu akrylowego w pierwszej rurce, odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – zawartość kwasu akrylowego w drugiej rurce, odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość przepuszczonego powietrza, w metrach sześciennych.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Waters model Breeze wyposażony w pompę binarną, automatyczny dozownik próbek, detektor spektrofotometryczny oraz kolumnę analityczną.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,002 ÷ 0,08 mg/ml
1 ÷ 40 mg/m³ (dla próbki powietrza 20 l)
- granica oznaczania ilościowego, LOQ 0,02 µg/ml (UV-VIS)

- granica wykrywalności, LOD 0,006 µg/ml (UV-VIS)
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywych wzorcowych, r 0,999
- całkowita precyzja badania, V_c 4%
- względna niepewność całkowita metody 13,3%.