

# Akrylan etylu

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą kapilarnej chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną<sup>1</sup>

## Ethyl acrylate

Determination in workplace air with GC-FID

---

*mgr* MARZENA BONCZAROWSKA  
*e-mail:* marzena@imp.lodz.pl  
*mgr* AGATA WZIĄTEK  
*e-mail:* agat@imp.lodz.pl  
*dr* SŁAWOMIR BRZEŹNICKI  
*e-mail:* slawek@imp.lodz.pl  
Instytut Medycyny Pracy  
*im. prof. dr. med. Jerzego Nofera*  
91-348 Łódź  
*ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8*

Numer CAS 140-88-5

**Słowa kluczowe:** akrylan etylu, metoda oznaczania, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy.

**Keywords:** ethyl acrylate, determination method, gas chromatography workplace air.

### Streszczenie

Akrylan etylu jest bezbarwną cieczą o ostrym, gryzącym zapachu, powszechnie stosowaną w przemyśle: chemicznym, włókienniczym, skórzanym, papierniczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Stosowana jest także do produkcji tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, gumy syntetycznej, klejów, farb i lakierów. Za-

wodowe narażenie na akrylan etylu może być przyczyną podrażnień: skóry, oczu i błon śluzowych dróg oddechowych. Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Rakiem (IARC) zaklasyfikowała akrylan etylu do grupy związków prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi (grupa 2.B).

---

<sup>1</sup> Publikacja opracowana na podstawie wyników 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.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Celem pracy było opracowanie i walidacja czułej metody oznaczania stężeń akrylanu etylu w środowisku pracy w zakresie  $1/10 \div 2$  wartości NDS zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN-482.

Badania wykonano techniką kapilarnej chromatografii gazowej przy zastosowaniu chromatografu gazowego Hewlett Packard model 6890 wyposażonego w: detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), automatyczny dozownik próbek i komputer z programem sterowania i zbierania danych (ChemStation) oraz kolumnę analityczną ZB-WAX 60 m x 0,32 mm x 0,5  $\mu$ m.

Metoda polega na: adsorpcji akrylanu etylu na węglu aktywnym, ekstrakcji zatrzymanego związku mieszaniną disiarczku węgla i metanolu (95: 5) oraz chromatograficznym oznaczeniu ekstraktu przy zastosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego. Współczynnik desorpcji akrylanu etylu z węgla aktywnego wynosi 102,2%. Próbki powietrza do oznaczeń akrylanu etylu pobrane na węgiel aktywny przechowy-

wane w lodówce są trwałe przez dwadzieścia dni. Zastosowanie do rozdzielów chromatograficznych kolumny ZB-WAX 60 m x 0,32 mm x 0,5  $\mu$ m pozwala na selektywne oznaczenie akrylanu etylu w obecności związków współwystępujących. Metoda jest liniowa ( $r = 0,999$ ) w zakresie stężeń  $0,01 \div 0,4 \mu\text{g/ml}$ , co odpowiada zakresowi  $1 \div 40 \text{ mg/m}^3$  dla próbki powietrza o objętości 10 l. Granica oznaczalności metody wynosi  $0,85 \mu\text{g/ml}$ .

Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczenie akrylanu etylu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń  $1 \div 40 \text{ mg/m}^3$  ( $1/20 \div 2$  wartości NDS). Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowana metoda oznaczania akrylanu etylu została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

### Summary

Ethyl acrylate is a colorless liquid with a sour, pungent odor. It is widely used in chemical, textile, leather, paper and pharmaceutical industries in manufacturing synthetic fibers, synthetic rubber, paints, lacquers and pharmaceuticals. Occupational exposure to ethyl acrylate can cause irritation of eyes, skin and respiratory system. International Agency for Research on Cancer (IARC) classified ethyl acrylate as a compounds possibly carcinogenic to humans (Group 2B).

The aim of this study was to develop and validate a sensitive method for determining concentrations of ethyl acrylate in workplace air in the range from  $1/10$  to  $2$  MAC values, in accordance with the requirements of Standard PN-EN 482.

Studies were performed using capillary gas chromatography (GC). A 6890 Hewlett-Packard gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID), ZB-WAX 60 m x 0.32 mm x 0.5  $\mu$ m analytical column, autosampler and ChemStation software was used for chromatographic separations.

The method is based on the adsorption of ethyl acrylate on charcoal, desorption with a mixture

of carbon disulfide and methanol (95: 5) and gas chromatographic analysis of the resulting solution. Extraction efficiency of ethyl acrylate from charcoal was 102.2%. Samples of ethyl acrylate can be stored in a refrigerator for up to 20 days. The use of a ZB-WAX 60 m x 0.32 mm x 0.5  $\mu$ m capillary column enabled selective determination of ethyl acrylate in a mixture of other compounds. This method is linear ( $r = 0.999$ ) within the investigated working range  $0.01 - 0.4 \mu\text{g/ml}$ , which is equivalent to air concentrations from  $1$  to  $40 \text{ mg/m}^3$  for a 10-L air sample. The limit of quantification (LOQ) is  $0.85 \mu\text{g/ml}$ .

The analytical method described in this paper enables selective determination of ethyl acrylate in workplace air in the presence of other compounds at concentrations from  $0.01 \text{ mg/m}^3$  ( $1/20$  MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in EN 482: 2006. The method can be used for assessing occupational exposure to ethyl acrylate and associated risk to workers' health. The developed method of determining ethyl acrylate has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

## WPROWADZENIE

Akrylan etylu jest bezbarwną cieczą o ostrym, gryzącym zapachu. Próg wyczuwalności zapachu wynosi 0,001mg/m<sup>3</sup>. Związek ten rozpuszcza się w: wodzie, alkoholu i eterze.

Akrylan etylu jest otrzymywany w wyniku kilkietapowego procesu utlenienia propylenu, w którym powstająca w pierwszym etapie akroleina jest następnie utleniana do kwasu akrylowego, który reagując z etanolem tworzy akrylan etylu. Innym sposobem otrzymywania tego związku jest zmodyfikowany proces Reppe, w którym związek otrzymuje się na drodze reakcji acetyleny z tlenkiem węgla w obecności etanolu lub w reakcji tlenku węgla i wody w obecności halogenków niklu.

Akrylan etylu jest powszechnie stosowany w takich gałęziach przemysłu, jak: chemiczny, włókienniczy, skórzanym, papierniczym, farmaceutycznym i kosmetycznym, a także jest wykorzystywany do produkcji: tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, gumy syntetycznej, klejów, farb i lakierów. Związek jest również stosowany do impregnacji: tworzyw sztywnikowych, tkanin dekoracyjnych, wykładzin podłogowych i papieru.

Akrylan etylu łatwo się wchłania do organizmu człowieka przez układ pokarmowy i oddechowy w postaci par oraz w niewielkim stopniu na drodze bezpośredniego kontaktu ze

skórą. Kontakt z akrylanem etylu o wysokich stężeniach może być przyczyną podrażnień: skóry, oczu i błon śluzowych dróg oddechowych. Narażenie na ten związek może również powodować uszkodzenia takich narządów wewnętrznych, jak: płuca, wątroba, serce i nerki (Soćko, Czerczak 2005). Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Rakiem (IARC) zaklasyfikowała akrylan etylu do grupy 2.B, czyli do związków prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi (IARC 2014), natomiast Amerykańska Konferencja Rządowych Higienistów Przemysłowych (ACGIH) zaklasyfikowała go do grupy A4, czyli do związków niesklasyfikowanych jako rakotwórcze dla ludzi (ACGIH 2013). W Unii Europejskiej nie klasyfikuje się akrylanu etylu pod względem działania rakotwórczego.

Klasyfikację oraz oznakowanie akrylanu etylu, zgodne z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006, zwanego rozporządzeniem CLP (Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r.) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Klasyfikacja i oznakowanie akrylanu etylu zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi

Klasyfikacja/ oznakowanie	Akrylan etylu
Acute Tox.	toksyczność ostra (pokarmowa, oddechowa, naskórna; kategoria 4.)
Eye irrit. 2	działa drażniąco na oczy (kategoria 2.)
Skin Irrit. 2	działa drażniąco na skórę
Skin sens. 1	działanie uczulające (układ oddechowy, skóra; kategoria 1.)
Flam liq.	substancja ciekła łatwopalna
STOT SE 3	toksyczne działanie na narządy krytyczne przy narażeniu jednorazowym (kategoria 3.)
H225	wysoce łatwopalna ciecz i pary
H302	działa szkodliwie po połknięciu
H312	działa szkodliwie w kontakcie ze skórą
H315	działa drażniąco na skórę

cd. tab. 1.

Klasyfikacja/ oznakowanie	Akrylan etylu
H317	może powodować reakcję alergiczną skóry
H319	działa drażniąco na oczy
H332	działa szkodliwie w następstwie wdychania
H335	może powodować podrażnienia dróg oddechowych

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. dla akrylanu etylu wynosi  $20 \text{ mg/m}^3$ , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch)  $40 \text{ mg/m}^3$  (DzU 2014, poz. 817).

Zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN-482:2012 metoda analityczna stosowana do oznaczania stężeń danego

związku w powietrzu na stanowiskach pracy powinna być zwalidowana dla zakresu od 1/10 obowiązującej wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Obowiązująca w Polsce norma PN-78/Z-04113.02 umożliwia oznaczenie tego związku na poziomie 1/4 wartości NDS, dlatego opracowano odpowiednio czułą i selektywną metodę oznaczania akrylanu etylu w powietrzu na stanowiskach pracy.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Aparatura

W badaniach zastosowano: chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard model 6890, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), automatyczny dozownik próbek, komputer z programem sterowania i zbierania danych oraz kolumnę analityczną ZB-WAX 60 m x 0,32 mm x 0,5  $\mu\text{m}$ . Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory niskoprzepływowe firmy SKC model 222-4. Ponadto stosowano wagę anali-

tyczną do odważania wzorców oraz wytrząsarkę rotacyjną do ekstrakcji akrylanu etylu z węgla aktywnego.

### Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano: akrylan etylu (Fluka), disiarczek węgla (Analityk), metanol (JT Baker), rurki adsorpcyjne z węglem aktywnym (100/50 mg, Analityk), a także mikrostrzykawkę, szkło laboratoryjne itp.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Ustalenie warunków oznaczania

Na podstawie danych piśmiennictwa ustalono, że akrylan etylu może być oznaczany z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), (*Burright* 1991; *Yoon* i in. 2003; PN-92-Z-04113/08; US EPA 2007a; 2007b).

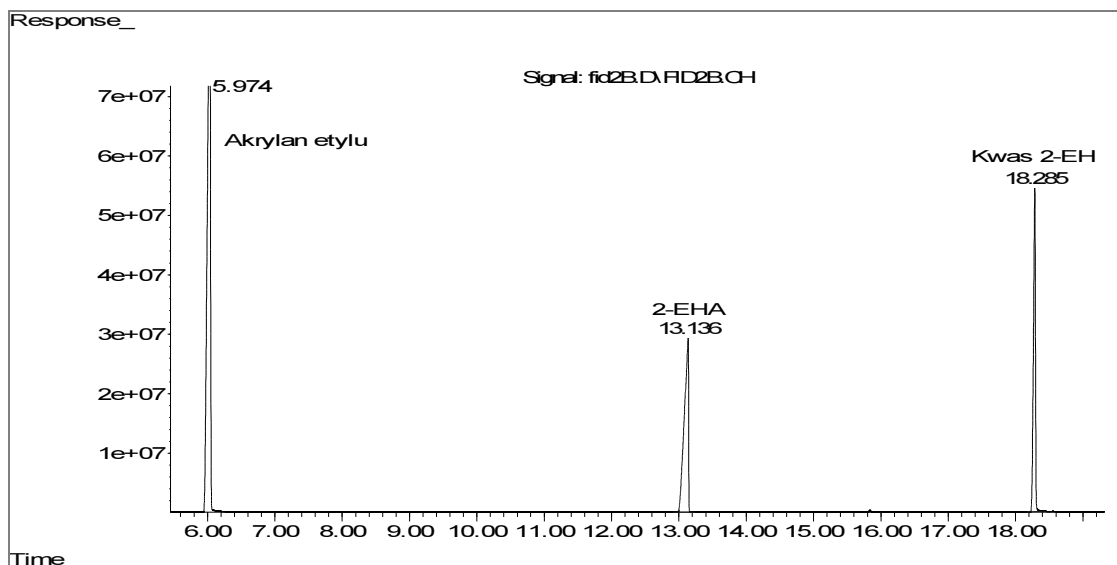
Warunki rozdziału chromatograficznego tak dobrano, aby uzyskać pik akrylanu etylu oddzielony od pików substancji współwystępujących, a także od rozpuszczalnika. W celu ustalenia warunków umożliwiających selektywne oznaczanie akrylanu etylu, przygotowano w roztworze disiarczek węgla: metanol (95: 5), mieszaninę trzech roztworów wzor-

cowych: akrylanu etylu, akrylanu 2-etyloheksylu i kwasu 2-etyloheksanowego o stężeniu każdego związku około 6 µg/ml. Mieszaninę poddano analizie chromatograficznej z wykorzystaniem warunków podanych w tabeli 2. Chromatogram mieszaniny: akrylanu etylu, akrylanu 2-etyloheksylu i kwasu 2-etyloheksanowego przedstawiono na rysunku 1. Zastosowane warunki oznaczania pozwalają na rozdzielenie piku akrylanu etylu od sub-

stancji współwystępujących oraz od rozpuszczalnika, w którym przygotowano wzorce. Optymalne warunki rozdziału uzyskano z zastosowaniem chromatografu gazowego Hewlett Packard wyposażonego w wysokopolarną kolumnę kapilarną ZB-WAX o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm, stosując detekcję płomieniowo-jonizacyjną (FID).

**Tabela 2.**  
**Warunki rozdziału chromatograficznego akrylanu etylu**

Kolumna analityczna	ZB-WAX 60 m x 0,32 mm x 0,5 µm
Parametry rozdziału chromatograficznego	
Czas izotermy początkowej	1 min
Temperatura izotermy początkowej	35 °C
Szybkość przyrostu temperatury	20 °C/min
Izoterma pośrednia	120 °C
Czas izotermy pośredniej	5 min
Szybkość przyrostu temperatury	15 °C/min
Izoterma końcowa	230 °C
Czas izotermy końcowej	3 min
Ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu	30 cm/s
Parametry dozownika typu <i>split/splitless</i>	
Objętość dozowanej próbki	1 µl
Temperatura dozownika	250 °C
<i>Split</i>	5: 1
Parametry detektora FID	
Temperatura detektora	250 °C
Strumień objętości wodoru	30 ml/min
Strumień objętości powietrza	300 ml/min
<i>Make-up</i> He	15 ml/min



Rys. 1. Chromatogram mieszaniny akrylanu etylu z akrylanem 2-etyloheksylu (2-EHA) oraz kwasem 2-etyloheksanowym

### Dobór warunków pobierania próbek powietrza

Z dostępnych danych piśmiennictwa wynika, że do oznaczania stężeń związków akrylowych w powietrzu najczęściej stosowanym medium pochłaniającym jest węgiel aktywny (Yoon 2003), dlatego do pobierania próbek powietrza do oznaczeń stężeń akrylanu etylu używano rurek szklanych wypełnionych dwiema warstwami (100/50 mg) węgla aktywnego z orzecha kokosowego.

Celem zbadania możliwości powstania strat oraz ewentualnego przebiccia analizowanej substancji do drugiej warstwy w wyniku przepuszczania określonej objętości powietrza, użyto rurek sorpcyjnych wypełnionych węglem aktywnym (100/50 mg). Badania wykonano dla trzech stężeń roztworów wzorcowych. Dla każdego stężenia przygotowano po sześć rurek, nanosząc na dłuższe warstwy węgla (100 mg) po 5  $\mu$ l roztworu wzorcowego akrylanu etylu o stężeniach: 2; 8 i 40 mg/ml, co odpowiada: 10; 40 i 200  $\mu$ g na próbkę. Po odparowaniu rozpuszczalnika przepuszczono przez rurki 10 l powietrza, używając niskopręptywowych aspiratorów indywidualnych

ze strumieniem objętości około 3 l/h. Węgiel aktywny z dłuższej warstwy (100 mg – z naniesionym roztworem wzorcowym) oraz z krótszej warstwy (50 mg – warstwa bez roztworu wzorcowego) przenoszono oddzielnie do wial o pojemności 2 ml i desorbowano przez 30 min na wytrząsarce rotacyjnej za pomocą 1 ml mieszaniny disiarczku węgla i metanolu (95: 5). Otrzymane roztwory poddawano analizie chromatograficznej. W celu sprawdzenia strat podczas aeracji, uzyskane wyniki porównano z wynikami analiz ekstraktów węgla aktywnego, na który naniesiono wzorce o takich samych stężeniach i nie poddano aeracji.

Wyniki badania odzysku akrylanu etylu desorbowanego z węgla aktywnego wskazują, iż sorbent ten może być stosowany do pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wykazano, że przyjęty sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje istotnych strat ilościowych akrylanu etylu naniesionego na węgiel aktywny. Wartości odzysku dla trzech analizowanych stężeń (10; 40 i 200  $\mu$ g/próbkę) wynoszą odpowiednio: 107,8; 104,73 i 99,9%. Średnia wartość współ-

czynnika odzysku wynosi 102,2% ( $CV = 5,1\%$ ). Nie stwierdzono obecności analizowanego związku w żadnej z próbek drugiej warstwy sorbentu (50 mg). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.**  
**Badanie warunków pobierania próbek powietrza akrylanu etylu na węgiel aktywny**

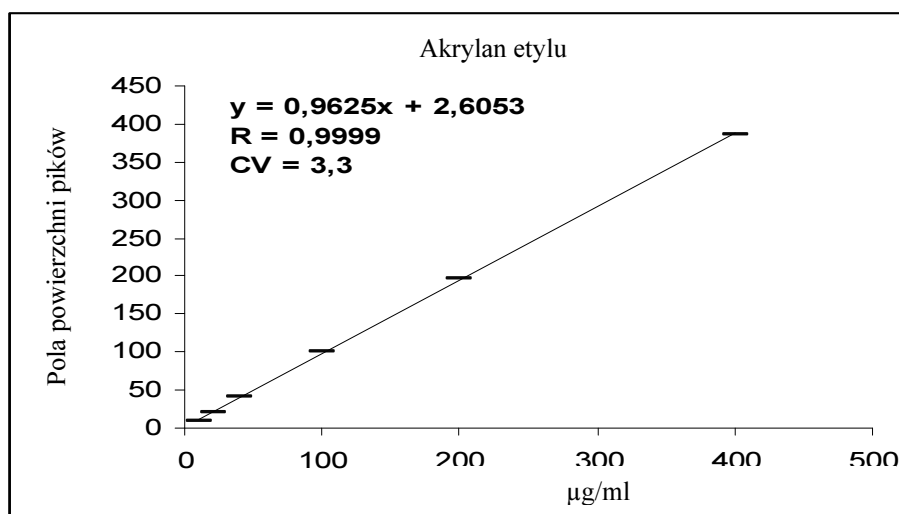
Medium pochłaniające	Stężenie akrylanu etylu, $\mu\text{g/ml}$	Pole powierzchni pików		Współczynnik odzysku, %	Średnia wartość współczynnika odzysku, %
		roztwór kontrolny	ekstrakt		
Węgiel aktywny	10	13,7	15,8	115,6	107,8
			12,9	94,4	
			14,5	106,1	
			13,4	98,0	
			13,3	97,3	
			13,6	99,5	
			$SD$ 3,52		
			$CV$ 3,23		
	40	44,7	43,4	97,0	104,7
48,1			107,5		
46,1			103,1		
48,1			107,5		
48,2			107,7		
47,2			105,5		
		$SD$ 4,2			
		$CV$ 4,0			
200	213,4	215,2	100,0	99,9	
		213,9	99,3		
		217,8	101,2		
		212,9	98,9		
		216,3	100,5		
		215,1	99,9		
		$SD$ 0,72			
		$CV$ 0,75			
Średni współczynnik odzysku, $\bar{S}_r$ , %		102,2			
Odchylenie standardowe, $S$		5,2			
Współczynnik zmienności, $CV$ , %		5,1			

### Badanie zakresu stosowania metody analitycznej

Celem określenia zakresu roboczego i zakresu liniowości metody sporządzono roztwór wzorcowy roboczy akrylanu etylu o stężeniu 1 mg/ml w disiarczku węgla. Przygotowano trzy serie po siedem kolb miarowych o pojemności 1 ml, do których przeniesiono za pomocą mikrostrzykawek po: 0,0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2 i 0,4 ml roztworu wzorcowego, kolby uzupełniono do kreski disiarczkiem węgla. Całość

po wymieszaniu przeniesiono do wial o pojemności 2 ml, a następnie poddano analizie chromatograficznej.

Z przedstawionych danych wynika, iż zależność odpowiedzi detektora od stężenia akrylanu etylu ma charakter liniowy w zakresie  $10 \div 400 \mu\text{g/ml}$ . Zależność tę można opisać równaniem  $y = 0,9625x + 2,6053$ . Wyrażony w procentach błąd względny  $CV$  wynosi 3,3, a współczynnik korelacji  $r$  dla akrylanu etylu – 0,9999. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 2.



Rys. 2. Krzywa wzorcową akrylanu etylu

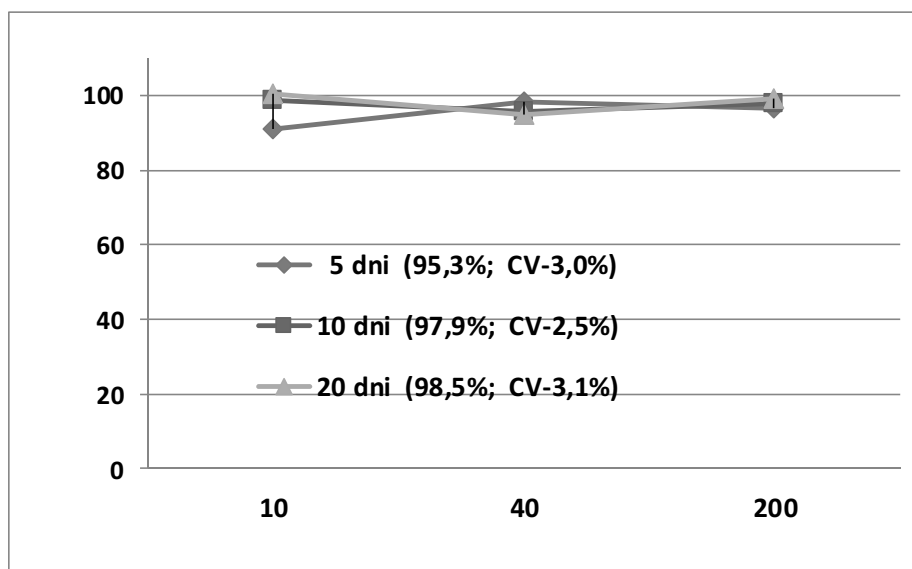
### Badanie trwałości próbek akrylanu etylu pobranych na węgiel aktywny

Celem zbadania trwałości próbek akrylanu etylu pobranych na rurki sorpcyjne wypełnione węglem aktywnym przygotowano trzy serie po osiemnaście rurek, na które na dłuższe warstwy (100 mg) naniesiono po 5 µl roztworów akrylanu etylu o stężeniach: 2, 8 i 40 mg/ml. Po odparowaniu rozpuszczalnika rurki szczelnie zamknięto, a następnie umieszczono w chłodziarce w hermetycznych pojemnikach. Po: pięciu, dziesięciu i dwudziestu dniach przechowywania, pierwszą warstwę węgla przenoszono do wial o pojemności 2 ml i desorbowano przez 30 min na wytrząsarce rotacyjnej za pomocą 1 ml mieszaniny disiarczku węgla i metanolu (95: 5). Wyniki oznaczeń porównywano z wynikami analiz

wzorców akrylanu etylu o takich samych stężeniach, desorbowanych z węgla aktywnego w dniu analizy.

Wyniki badania warunków przechowywania próbek przedstawiono na rysunku 3. Uzyskane dane wskazują, że próbki akrylanu etylu pobrane na węgiel aktywny, przechowywane w hermetycznych pojemnikach w chłodziarce są trwałe przez co najmniej dwadzieścia dni. Po dwudziestu dniach przechowywania próbek na węglu aktywnym stwierdzono dla analizowanych stężeń (10; 40; 200 µg/ml) odpowiednio: 100,5; 95,0 i 100,1% pierwotnej ilości analitu. Średnia wartość współczynnika odzysku akrylanu etylu wynosi 98,5%, a współczynnik zmienności *CV* jest równy 3,1%.





Rys. 3. Trwałość próbek akrylanu etylu na węglu aktywnym w funkcji czasu

### Walidacja

Badanie granicy wykrywalności i oznaczalności akrylanu etylu przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012. Obliczono odchylenie standardowe sygnału tła uzyskanego przez dziesięciokrotny nastrzyk roztworu ekstrakcyjnego, a następnie, wykorzystując zależność wskazań detektora FID w funkcji stężenia akrylanu etylu, obliczono granicę wykrywalności i granicę oznaczalności metody.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 10 ÷ 400 µg/ml (1 ÷ 40 mg/m<sup>3</sup> dla próbki powietrza 10 l)
- granica oznaczalności 0,85 µg/ml
- granica wykrywalności 0,26 µg/ml
- współczynnik desorpcji 102,2%
- współczynnik korelacji, *r* 0,9999
- całkowita precyzja badania 5,36%
- niepewność całkowita metody 13,2%.

### PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania akrylanu etylu w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- rurki sorpcyjne wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego z orzecha

kokosowego (100/50 mg) zapewniają ilościowe wyodrębnienie akrylanu etylu z badanego powietrza

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

Dobrano parametry chromatograficznego oznaczania:

- do oznaczania wytypowano kolumnę ZB-WAX o długości 60 m, średnicy 0,32 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5  $\mu\text{m}$
- do detekcji wytypowano detektor płomieniowo-jonizacyjny, co umożliwia selektywne oznaczanie akrylanu etylu w obecności substancji współwystępujących, np.: akrylanu 2-etyloheksylu, kwasu 2-etyloheksanowego.

Opracowano metodę oznaczania akrylanu etylu w zakresie stężeń  $10 \div 400 \mu\text{g/ml}$ , co odpowiada zakresowi  $1 \div 40 \text{ mg/m}^3$ . Współczynnik desorpcji akrylanu etylu z węgla aktywnego wynosi 102,2%. Próbkę powietrza do

oznaczeń akrylanu etylu pobrane na węgiel aktywny przechowywane w lodówce są trwałe przez dwadzieścia dni.

Opracowana metoda oznaczania akrylanu etylu może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez tę substancję.

Opracowaną metodę oznaczania akrylanu etylu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

## PIŚMIENNICTWO

ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienist (2013) Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Cincinnati.

Burright D. (1991) Occupational Safety & Health Administration. OSHA, Index of sampling & analytical methods.#92 ethyl acrylate [<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org092/org092.html>].

IARC, International Agency for Research for Cancer (2014) Agents Classified by the IARC. Monographs vol. 1–111 [<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>].

PN-78/Z-04113.02 Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości związków akrylowych. Oznaczanie akrylanu etylu, akrylanu 2-etyloheksylu i kwasu metakrylowego metodą chromatografii gazowej z wzbogaceniem próbki.

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.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szko-

dliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 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.

Soćko R., Czerczak S. (2005) Akrylan etylu. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2(44), 5–28.

US EPA U.S., Environmental Protection Agency (2007a) Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry. Method 8270D [<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>].

US EPA U.S., Environmental Protection Agency (2007b) Semivolatile organic compounds by isotope dilution GCMS. Method 1625C [[http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007\\_11\\_06\\_methods\\_method\\_1625c.pdf](http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_11_06_methods_method_1625c.pdf)].

Yoon Y.H., Perkins J.B., Reynolds J.M. (2003) National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH Analytical methods in adobe acrobat (R) Format. Esters 1. Method nr 1450 [<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1450.pdf>].

## PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA AKRYLANU ETYLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### 1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania akrylanu etylu (nr CAS: 140-88-5) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID). Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie akrylanu etylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 1 mg/m<sup>3</sup>.

### 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 akrylanu etylu na rurki szklane wypełnione dwiema warstwami (100/50 mg) węgla aktywnego, wyekstrahowaniu zatrzymanego związku za pomocą mieszaniny disiarczku węgla i metanolu (95: 5) oraz chromatograficznym oznaczeniu ekstraktu przy zastosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego.

### 4. Wytyczne ogólne

#### 4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, nale-

ży 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, 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. Akrylan etylu

Stosować wg punktu 4.

#### 5.2. Disiarczek węgla

Stosować wg punktu 4.

#### 5.3. Metanol

Stosować wg punktu 4.

#### 5.4. Roztwór do ekstrakcji

Sporządzić mieszaninę disiarczku węgla wg punktu 5.2. i metanolu wg punktu 5.3. w stosunku 95: 5.

#### 5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy akrylanu etylu

Odmierzyć dokładnie za pomocą mikrostrzykawki 85,06 µl akrylanu etylu wg punktu 5.1., przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 2 ml, rozpuścić w disiarczku węgla wg punktu 5.2.; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 40,0 mg akrylanu etylu.

#### 5.6. Roztwór wzorcowy pośredni akrylanu etylu

Do kolby miarowej o pojemności 5,0 ml odmierzyć za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.4. 125  $\mu$ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5. Kolbę uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Stężenie akrylanu etylu w tak przygotowanym roztworze wynosi 1 mg/ml.

#### 5.7. Roztwór wzorcowy roboczy akrylanu etylu

Do siedmiu kolb miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć za pomocą mikrostrzykawek wg punktów 6.3. i 6.4. odpowiednio: 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1 0,2 i 0,4 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.6. i uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Stężenia akrylanu etylu w tak przygotowanych roztworach wynoszą odpowiednio: 0; 10; 20; 40; 100; 200 i 400  $\mu$ g/ml.

#### 5.8. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny ze skorupy orzecha kokosowego o uziarnieniu  $0,5 \div 1$  mm (np. firmy MERCK). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce w temperaturze 160 °C. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

### 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

#### 6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID).

#### 6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę analityczną ZB-WAX 60 m x 0,32 mm x 0,5  $\mu$ m.

#### 6.3. Kolby miarowe

Stosować kolby miarowe o pojemności 1,2 i 5 ml.

#### 6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki o pojemności: 10;

100; 500 i 1000  $\mu$ l.

#### 6.5. Naczynka szklane (wiale)

Stosować wiale o pojemności 2 ml.

#### 6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą, umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 8.

#### 6.7. Rurki szklane

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

#### 6.8. Wytrząsarka rotacyjna

Stosować wytrząsarkę rotacyjną.

### 7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce szklanej wg punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego 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 także gotowych rurek pochłaniających, dostępnych w handlu.

### 8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-7: 2002 (wraz z późniejszą zmianą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004). Za pomocą pompy wg punktu 6.6. przepuścić przez rurkę szklaną wg punktu 7. około 10 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 3,3 l/h. Pobrane próbki powietrza należy zabezpieczyć i do czasu analizy przechowywać w chłodziarce. Tak przechowywane próbki są trwałe przez około trzy tygodnie.

## 9. Parametry rozdziału chromatograficznego

Należy tak dobrać warunki rozdziału chromatograficznego, aby zapewnić selektywne oznaczenie akrylanu etylu od substancji współwystępujących.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej wg punktu 6.2., oznaczenie można wykonać przy zastosowaniu warunków podanych w tabeli 1. Podane warunki należy traktować jako warunki przykładowe.

**Tabela 1.**  
**Warunki rozdziału chromatograficznego akrylanu etylu**

Kolumna analityczna	ZB-WAX 60 m x 0,32 mm x 0,5 µm
Parametry rozdziału chromatograficznego	
Czas izotermy początkowej	1 min
Temperatura izotermy początkowej	35 °C
Szybkość przyrostu temperatury	20 °C/min
Izoterma pośrednia	120 °C
Czas izotermy pośredniej	5 min
Szybkość przyrostu temperatury	15 °C/min
Izoterma końcowa	230 °C
Czas izotermy końcowej	3 min
Ciśnienie regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu	30 cm/s
Parametry dozownika typu <i>split/splitless</i>	
Objętość dozowanej próbki	1 µl
Temperatura dozownika	250 °C
<i>Split</i>	5: 1
Parametry detektora FID	
Temperatura detektora	250 °C
Strumień objętości wodoru	30 ml/min
Strumień objętości powietrza	300 ml/min
<i>Make-up</i> He	15 ml/min

## 10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do siedmiu kolb miarowych o pojemności 1 ml wg punktu 6.3. odmierzyć za pomocą mikrostrzykawkę wg punktu 6.4. odpowiednio: 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2 i 0,4 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.6. i uzupełnić do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2. Stężenia akrylanu etylu w tak przygotowanych roztworach wynoszą odpowiednio: 0; 10; 20; 40; 100; 200 i 400 µg/ml. Po dokładnym wymieszaniu roztwory przenieść do wial o pojemności 2 ml, szczelnie je zamknąć, a następnie poddać analizie chromatograficznej.

Sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość akrylanu etylu, a na osi rzędnych – wartość pola powierzchni (wysokości) piku tego związku.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

## 11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbek powietrza każdą warstwę węgla aktywnego należy ekstrahować oddzielnie w wialach o pojemności 2 ml wg punktu 6.5. za pomocą 1 ml roztworu ekstrakcyjnego wg punktu 5.4. na wytrząsarce rotacyjnej wg punktu 6.8. Roztwory poddać analizie

zie chromatograficznej. W przypadku próbek, których wartości pól powierzchni analizowanych pików przekraczają zakres roboczy metody, należy wykonać powtórne oznaczenie, rozcieńczając dodatkowo próbkę. Dodatkowe rozcieńczenie uwzględnić w obliczeniach.

## 12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W celu zbadania odzysku akrylanu etylu z węgla aktywnego przygotować trzy serie po sześć wial o pojemności 2 ml, do których wsypać po 100 mg węgla aktywnego wg punktu 5.8. Na węgiel nanieść za pomocą mikrostrzykawki po 5  $\mu$ l roztworów wzorcowych akrylanu etylu o stężeniach: 2; 8 i 40 mg/ml, co odpowiada stężeniom: 10; 40 i 200  $\mu$ g w próbce. Po odparowaniu rozpuszczalnika związek wymyć 1 ml mieszaniny disiarczku węgla i metanolu (95: 5) przez 30 min na wstrząsarce rotacyjnej. Po tym czasie próbki poddać analizie chromatograficznej. Uzyskane wysokości pól powierzchni próbek porównać z polami powierzchni roztworów wzorcowych akrylanu etylu o identycznych stężeniach.

Współczynnik desorpcji dla akrylanu etylu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $P_a$  – średnia powierzchnia pików akrylanu etylu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,
- $P_o$  – średnia powierzchnia pików o czasie retencji akrylanu etylu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

$P_p$  – średnia powierzchnia pików akrylanu etylu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji dla akrylanu etylu ( $\bar{d}$ ) 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 każdej nowej partii sorbentu.

## 13. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie akrylanu etylu ( $X$ ) 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 etylu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- $m_2$  – masa akrylanu etylu 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 firmy Hewlett Packard model 6890 wyposażony w: detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), automatyczny dozownik próbek oraz komputer z programem sterowania i zbierania danych.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 1 ÷ 40 mg/m<sup>3</sup> (dla próbki powietrza 10 l)

- granica oznaczania ilościowego,  $X_{ozn}$  0,85 µg/ml
- granica wykrywalności,  $X_{gw}$  0,26 µg/ml
- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej,  $r$  0,9999
- całkowita precyzja badania,  $V_c$  5,36%
- niepewność całkowita metody 13,2.