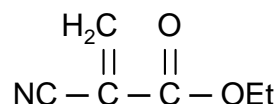


mgr JOANNA KOWALSKA  
Centralny Instytut Ochrony Pracy –  
Państwowy Instytut Badawczy  
00-701 Warszawa  
ul. Czerniakowska 16

# 2-Cyjanoakrylan etylu

## – metoda oznaczania



Numer CAS: 7085-85-0

---

**Słowa kluczowe:** 2-cyjanoakrylan etylu, metoda oznaczania, metoda chromatografii cieczowej, powietrze na stanowiskach pracy.

**Keywords:** ethyl 2-cyanoacrylate, a determination method, workplace air, HPLC method.

Metoda polega na adsorpcji par 2-cyjanoakrylanu etylu na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym(V), desorpcji mieszaniną kwasu fosforowego w acetonitrylu i analizie chromatograficznej (HPLC/UV) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

### UWAGI WSTĘPNE

2-Cyjanoakrylan etylu (ECA) jest bezbarwną, lepką cieczą o charakterystycznym zapachu stosowaną do produkcji różnego rodzaju klejów (np. super glue) i polimerów. W handlu pojawia się coraz więcej klejów opartych na estrach kwasu 2-cyjanoakrylowego, m.in. metylowym, izopropylowym czy 2-metoksyetylowym. Kleje zawierające estry kwasu 2-cyjanoakrylowego służą do sklejenia: szkła, metali, mas plastycznych, gumy, a także tkanek.

Związek wykazuje silne działanie drażniące na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych.

Ustanowione przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN w 2010 r. wartości dopuszczalnych stężeń dla 2-cyjanoakrylanu etylu wynoszą:

- 1 mg/m<sup>3</sup> najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS)
- 2 mg/m<sup>3</sup> najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh).

# PROCEDURA ANALITYCZNA

## 1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 2-cyjanoakrylanu etylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną.

Najmniejsze stężenie 2-cyjanoakrylanu etylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

## 2. Norma powołana

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

## 3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 2-cyjanoakrylanu etylu na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym(V), desorpcji acetonitrylem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

## 4. Wytyczne ogólne

### 4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a. oraz wodę destylowaną o czystości do HPLC, którą w dalszej części procedury nazywa się wodą.

### 4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

### 4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

## 5. Odczynniki, roztwory i materiały

### 5.1. 2-Cyjanoakrylan etylu

Stosować jako substancję wzorcową produkt komercyjny o zawartości 2-cyjanoakrylanu etylu powyżej 95% (m/m).

### 5.2. Acetonitryl

Stosować acetonitryl wg punktu 4.1.

### 5.3. Kwas fosforowy

Stosować kwas fosforowy(V), 85-procentowy o gęstości 1,691 ÷ 1,721 g/ml w temperaturze 20 °C.

#### 5.4. Roztwór kwasu fosforowego w acetonitrylu

Stosować roztwór kwasu fosforowego(V) w acetonitrylu o ułamku objętościowym 0,2%.

#### 5.5. Roztwór kwasu fosforowego w wodzie

Stosować roztwór kwasu fosforowego(V) w wodzie o ułamku objętościowym 0,2%.

#### 5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml należy odważyć około 30 mg 2-cyanoakrylanu etylu wg punktu 5.1., a następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-cyanoakrylanu etylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 3 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

#### 5.7. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml należy odmierzyć 1 ml roztworu 2-cyanoakrylanu etylu wg punktu 5.6., kolbę uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-cyanoakrylanu etylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 120 µg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

#### 5.8. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 i 1 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem wg punktu 5.4. i wymieszać. Obliczyć zawartość 2-cyanoakrylanu etylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.6., 5.7. i 5.8. przechowywane w chłodziarce są trwałe 4 dni.

#### 5.9. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym, dwiema warstwami (80 i 40 mg) żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym. Stosowane rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji 2-cyanoakrylanu etylu wg punktu 11.

## 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

### 6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym i pętlą dozowniczą o pojemności 20 µl oraz elektronicznym integratorem.

### 6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 2-cyanoakrylanu etylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę stalową oktadecylową (C-18) o długości 25 cm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i o uziarnieniu 5 µm, w temperaturze 1 °C.

### 6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności 5 µl ÷ 2,5 ml.

### 6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażonymi w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

### 6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

### 6.6. Kolby pomiarowe

Stosować kolby szklane o pojemności 10 i 25 ml.

### 6.7. Pipeta szklana

Stosować pipetę do cieczy o pojemności 5 ml.

## 7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 5.9., należy przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 6 l/h. Natychmiast po pobraniu próbek powietrza należy naczynka z próbkami obłożone suchym lodem umieścić w zamkniętym pojemniku. W przypadku braku suchego lodu próbki bezpośrednio po pobraniu należy przygotować w następujący sposób: do naczynek wg punktu 6.4. zawierających 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.2. przenieść dłuższą warstwę żywicy XAD-7 wraz z włóknem szklanym poprzedzającym tę warstwę i oddzielnie krótszą warstwę żywicy. Tak przygotowane próbki mogą być transportowane w chłodziarce. Po przetransportowaniu należy niezwłocznie umieścić próbki w zamrażarce.

## 8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 2-cyjanoakrylanu etylu od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- |   |          |
|---|----------|
| – faza ruchoma (acetonitryl: roztwór kwasu fosforowego (V) w wodzie | 45: 45   |
| – strumień objętości fazy ruchomej                                  | 1 ml/min |
| – temperatura kolumny   | 1 °C     |
| – długość fali analitycznej detektora DAD                           | 210 nm   |
| – dozowanie próbki  | 20 µl.   |

## 9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 20 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż  $\pm 5\%$  tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 2-cyjanoakrylanu etylu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Doпуска się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

## 10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza należy oddzielnie przesypać z rurki pochłaniającej wg punktu 5.9. do naczynek wg punktu 6.4. dłuższą warstwę żywicy XAD-7 pokrytej  $H_3PO_4$  wraz z przegródką z włókna szklanego poprzedzającą obie warstwy i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną wraz z przegródką z włókna szklanego, rozdzielającą obie warstwy. Następnie dodać po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając energicznie ich zawartością co pewien czas. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne roztworu znad

dłuższej warstwy żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym w warunkach określonych wg punktu 8. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2-cyjanoakrylanu etylu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż  $\pm 5\%$  tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 2-cyjanoakrylanu etylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie żywicy nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

## 11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.4. dodać żywicę XAD-7 pokrytą kwasem fosforowym w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej wg punktu 5.9., tj. po 80 mg. Następnie strzykawką wg punktu 6.3. dodać po 3  $\mu$ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żywicę. Następnie dodać po 2 ml acetonitrylu wg punktu 5.2. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia w chłodniarce. Przed wykonaniem oznaczenia chromatograficznego kilka razy energicznie wstrząsnąć zawartością naczynek.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, które przygotowuje się przez dodanie strzykawką wg punktu 6.3. do 2 ml roztworu kwasu fosforowego(V) w acetonitrylu wg punktu 5.4. po 3  $\mu$ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.5. Oznaczanie badanej substancji należy wykonać wg punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla 2-cyjanoakrylanu etylu ( $d$ ) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

$P_d$  – średnia powierzchnia pików 2-cyjanoakrylanu etylu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

$P_o$  – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2-cyjanoakrylanu etylu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

$P_p$  – średnia powierzchnia pików 2-cyjanoakrylanu etylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 2-cyjanoakrylanu etylu ( $\bar{d}$ ) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości ( $d$ ). Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

## 12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia 2-cyjanoakrylanu etylu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczamy w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(c_1 + c_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 2,$$

w którym:

- $c_1$  – stężenie 2-cyanoakrylanu etylu w roztworze znad dłuższej warstwy żywicy XAD-7 odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- $c_2$  – stężenie 2-cyanoakrylanu etylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy XAD-7 odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- $\bar{V}$  – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
- $\bar{d}$  – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczana wg punktu 11.,
- 2 – objętość roztworu użyta do desorpcji (2 ml).

## INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) oraz z kolumną stalową Nucleosil 100-C18 o wymiarach 250 mm x 4,6 mm i uziarnieniu 5  $\mu$ m.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,6 ÷ 12  $\mu$ g/ml  
(0,1 ÷ 2  $\text{mg}/\text{m}^3$  dla próbki powietrza 12 l)
- granica wykrywalności, LOD 0,9 ng/ml
- granica oznaczalności, LOQ 2,7 ng/ml
- współczynnik korelacji,  $R$  0,9997
- całkowita precyzja badania,  $V_c$  5,64%
- względna niepewność całkowita 19,31%
- niepewność rozszerzona 38,62%.

---

JOANNA KOWALSKA

### Ethyl 2-cyanoacrylate – a determination method

#### A b s t r a c t

This determination method is based on the adsorption of ethyl 2-cyanoacrylate vapours on phosphoric acid-treated XAD-7 sampling tubes (80/40 mg sections), desorption with 2 ml of acetonitrile and high performance liquid chromatographic (HPLC/UV) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.1  $\text{mg}/\text{m}^3$ .