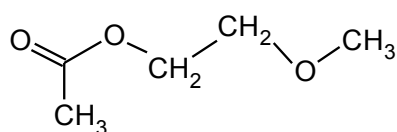


*mgr inż. MAŁGORZATA
KUCHARSKA
dr WIKTOR WESOŁOWSKI
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8*

Octan 2-metoksyetylu – metoda oznaczania

Numer CAS: 110-49-6



Słowa kluczowe: octan 2-metoksyetylu, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Keywords: 2-methoxyethyl acetate, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń octanu 2-metoksyetylu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na adsorpcji par octanu 2-metoksyetylu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,05 mg/m³ (dla próbki o objętości 10 l).

UWAGI WSTĘPNE

Octan 2-metoksyetylu (O2ME) jest bezbarwną cieczą o przyjemnym eterycznym zapachu i gorzkim smaku. Związek ten nie występuje naturalnie, jest otrzymywany w reakcji estryfikacji 2-metoksyetanolu. Stosowany jest głównie do produkcji farb, barwników, lakierów, tuszy oraz jako rozpuszczalnik wosków, olejów, gumy, żywicy, octanu celulozy i nitrocelulozy.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne octanu 2-metoksyetylu:

– masa cząsteczkowa	118,13
– temperatura wrzenia	144,5 °C
– temperatura topnienia	-65,1 °C
– temperatura zapłonu	55,6 °C
– gęstość względna	1,0074
– gęstość względna par	4,07 (powietrze = 1)
– prężność par	2,66 hPa w temp. 20 °C

– rozpuszczalność dobrze rozpuszcza się w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych i olejach.

Narażenie zwierząt laboratoryjnych na działanie 2-metoksyetanolu powodowało: zmniejszenie masy grasicy, śledziony i jąder, zmniejszenie liczby czerwonych i białych ciałek krwi oraz liczby płytek, obniżenie hematokrytu, hemoglobiny, zmniejszenie liczby komórek w szpiku kostnym oraz zwiększenie liczby niedojrzałych granulocytów.

Octan 2-metoksyetylu nie wykazuje działania mutagennego ani rakotwórczego, wpływa natomiast na układ rozrodczy, czego skutkiem jest zaburzenie procesu spermatogenezy manifestujące się jako oligospermia lub azoospermia.

Klasyfikacja substancji, według rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego rozporządzenie UE nr 1907/2006 (tabela 3.2, załącznik VI) – Dziennik Urzędowy UE L 353 z dnia 31.12.2008 r., jest następująca:

- Repro. Kat. 2. – substancja rozpatrywana jako działająca szkodliwie na funkcje rozrodcze u człowieka
- R60-61 – może upośledzać płodność i działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
- R20/21/22 – działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
- Xn – substancja i preparat szkodliwy
- Sk – substancja wchłania się przez skórę
- Ft – substancja działająca toksycznie na płód.

Proponowana w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) octanu 2-metoksyetylu w powietrzu środowiska pracy wynosi 5 mg/m³, natomiast nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) związku.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości par octanu 2-metoksyetylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją mas. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie octanu 2-metoksyetylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 0,05 mg/m³.

2. Norma powołana

Do stosowania niniejszej metody jest niezbędna norma PN-Z-04008-7 „Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane, a w przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze

zmianami). Powołanie na normę PN ustanowioną przed 1994 r. oznacza odniesienie do jej treści aktualnej na koniec 1993 r.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par octanu 2-metoksyetylu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a., o ile nie zaznaczono inaczej.

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 w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej oraz pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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. Octan 2-metoksyetylu

Stosować octan 2-metoksyetylu według punktu 4.1.

5.2. Dichlorometan

Stosować dichlorometan według punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy octanu 2-metoksyetylu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 10 mg octanu 2-metoksyetylu (10 µl wzorca), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie octanu 2-metoksyetylu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przygotowany według punktu 5.4. przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 7 dni.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni i roztwory wzorcowe robocze octanu 2-metoksyetylu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1000 µl roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.4., a następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. W ten sposób uzyskuje się roztwór wzorcowy pośredni (RWP) o stężeniu około 100 µg/ml.

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do pięciu naczynek według punktu 6.5. odmierzyć w mikrolitrach następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.4.: 10; 25; 40; 50 i 100 µl, następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu

5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Do kolejnych czterech naczynek według punktu 6.5. odmierzyć w mikrolitrach następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) według punktu 5.5.: 5; 10; 25 i 50 μ l, następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartości octanu 2-metoksyetylu w mikrogramach w 1 ml tych roztworów wynoszą odpowiednio: 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 40; 50 i 100 μ g, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l daje zakres oznaczania ilościowego od 0,05 do 10 mg/m^3 .

Roztwory wzorcowe przygotowane według punktu 5.5. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu od 0,5 mm do 1 mm (np. firmy MERCK). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o 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 z detektorem mas (MSD), z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział octanu 2-metoksyetylu od octanu 2-etoksyetylu lub odpowiednich eterów glikoli (2-metoksyetanolu czy 2-etoksyetanolu), dichlorometanu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu 0,5 μ m.

6.4. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 10; 25; 50; 100; 500 i 1000 μ l.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące po 100 mg sorbentu według punktu 5.6. oraz 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2.

6.6. Pompa

Stosować pompę ssącą, umożliwiającą pobranie powietrza w strefie oddychania pracownika, ze stałym strumieniem objętości według punktu 8.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 60 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu lub poli(chlorku winylu).

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej według punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 2 mm. Wsypać

50 mg sorbentu według punktu 5.6. i umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu gotowych rurek pochłaniających.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7.

W miejscu pobierania próbek zdjęć zatyczki z rurki pochłaniającej, umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu.

Następnie przepuścić do 10 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 5 l/h i rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 7 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział octanu 2-metoksyetylu od innych związków organicznych współwystępujących w badanym powietrzu. Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy zachowaniu następujących parametrów pracy chromatografu:

- a) parametry pracy kolumny HP-PONA:
 - temperatura programowana
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 60 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 10 °C/min
 - izoterma końcowa 160 °C
 - czas izotermi końcowej 1 min
 - ciśnienie
 - regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/s,
- b) parametry dozownika typu *split/splitless*:
 - objętość dozowanej próby 1 µl
 - temperatura 200 °C
 - podział próbki (*split*) 10:1
 - pojemność dozownika 900 µl,
- c) parametry detektora MSD
 - temperatura linii transferowej 200 °C
 - temperatura źródła jonów 230 °C
 - temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
 - rodzaj jonizacji EI
 - rejestrowane jony dodatnie
 - tryb pracy SIM
 - rejestrowane masy w trybie SIM: 45; 58; 59; 72 i 88
 - napięcie powielacza jonów w trybie SIM „*autotune*” + 200 V.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.5.

Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości octanu 2-metoksyetylu w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im powierzchnie pików według wskazań integratora.

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

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza według punktu 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej według punktu 7. do naczynek według punktu 6.5. Naczynka zakapslować lub zakręcić i z każdym postępować w następujący sposób: w uszczelce umieścić igłę od strzykawki w celu wyrównania ciśnienia, a przez drugą igłę wprowadzić strzykawką 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2. Igły usunąć, a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość octanu 2-metoksyetylu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczenie ich zawartości w roztworze znad krótszej warstwy węgla. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 6.5. wsypać po 100 mg węgla aktywnego według punktu 5.6. i następnie dodać mikrostrzykawką po 50 µl roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość octanu 2-metoksyetylu odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości NDS. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2. i dalej postępować jak z próbkami badanymi według punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg węgla i 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 50 µl roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.4. do naczynek zawierających po 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2.

Współczynnik desorpcji dla octanu 2-metoksyetylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików octanu 2-metoksyetylu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji octanu 2-metoksyetylu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia pików octanu 2-metoksyetylu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji octanu 2-metoksyetylu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy zawsze wyznaczać dla nowej partii węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie octanu 2-metoksyetylu (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 badanego octanu 2-metoksyetylu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa badanego octanu 2-metoksyetylu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji badanego octanu 2-metoksyetylu, oznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} 0,019 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 0,064 $\mu\text{g/ml}$

– współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r	1,000
– całkowita precyzja badania, V_c	5,13%
– niepewność całkowita metody	10,98%.

MAŁGORZATA KUCHARSKA, WIKTOR WESOŁOWSKI, JAN GROMIEC

2-Methoxyethyl acetate – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of 2-methoxyethyl acetate on activated charcoal, desorption with dichloromethane and gas chromatographic (GC-MSD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.05 mg/m³.