

Eter *tert*-butylowo-etylowy

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy metodą kapilarnej chromatografii gazowej z detekcją mas¹

tert-Butyl ethyl eter

Determination in workplace air with gas chromatography-mass spectrometry

dr WIKTOR WESOŁOWSKI
e-mail: wwesolow@imp.lodz.pl
dr MAŁGORZATA KUCHARSKA
e-mail: mkuch@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS 637-92-3

Słowa kluczowe: eter *tert*-butylowo-etylowy, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: *tert*-butyl ethyl ether, determination method, gas chromatography, workplace air.

Streszczenie

Eter *tert*-butylowo-etylowy (ETBE) jest bezbarwną, palną cieczą o charakterystycznym silnym zapachu, przypominającym eter lub benzynę. Eter *tert*-butylowo-etylowy jest stosowany w przemyśle petrochemicznym jako dodatek do benzyn silnikowych, podwyższający ich liczbę oktanową, a także poprawiający proces ich

spalania w silniku. Istnieje niewiele danych o działaniu eteru *tert*-butylowo-etylowego na ludzi. Główną drogą wchłaniania związku do organizmu jest droga oddechowa. U ochotników narażonych inhalacyjnie na eter *tert*-butylowo-etylowy obserwowano podrażnienie błon śluzowych nosa i górnych dróg oddechowych oraz

¹ 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.

niewielkie zmiany w parametrach określających funkcje płuc. ACGIH zaklasyfikowała eter *tert*-butylowo-etylowy do grupy związków nieklasyfikowanych jako rakotwórcze dla ludzi (grupa A4). Celem pracy było opracowanie i walidacja czułej metody oznaczania stężeń eteru *tert*-butylowo-etylowego w środowisku pracy w zakresie $1/10 \div 2$ wartości NDS zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN-482.

Badania wykonano techniką chromatografii gazowej przy zastosowaniu chromatografu gazowego Agilent Technologies 6890N wyposażonego w: detektor mas 5973 (MSD), automatyczny dozownik próbek oraz komputer z programem sterowania i zbierania danych (ChemStation), a także kapilarną kolumnę analityczną HP-PONA 50 m x 20 mm x 0,5 μ m.

Metoda polega na: adsorpcji eteru *tert*-butylowo-etylowego na węglu aktywnym, ekstrakcji zatrzymanego związku dichlorometanem i chromatograficznym oznaczeniu ekstraktu przy zastosowaniu detektora mas. Współczynnik desorpcji eteru *tert*-butylowo-etylowego z węgla aktywnego wynosi 98%. Próbkę powietrza do oznaczeń

eteru *tert*-butylowo-etylowego pobrane na węgiel aktywny przechowywane w lodówce są trwałe przez 30 dni. Zastosowanie do rozdzielców chromatograficznych kolumny HP PONA 50 m x 20 mm x 0,5 μ m pozwala na selektywne oznaczenie eteru *tert*-butylowo-etylowego w obecności: dichlorometanu, toluenu, eteru *tert*-butylowo-metylowego i innych związków współwystępujących. Metoda jest liniowa ($r = 0,999$) w zakresie stężeń $0,05 \div 2$ mg/ml, co odpowiada zakresowi $5 \div 200$ mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 10 l. Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi 9,1 μ g/ml. Metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczenie eteru *tert*-butylowo-etylowego w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $5 \div 200$ mg/m³ ($1/20 \div 2$ 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 eteru *tert*-butylowo-etylowego została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

Summary

tert-Butyl ethyl ether (ETBE) is colorless flammable liquid with characteristic strong gasoline like odor. It is used in petrochemical industry as a gasoline additive for enhance the octane number and are thought to improve combustion efficiency. Main route of exposure to ETBE is an inhalation route. There is a limited data on adverse effect of ETBE in humans. Among group of volunteers exposed to ETBE via inhalation route, irritation of eyes, upper inhalation tract, and slightly changes in pulmonary function have been noticed. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) classified ethyl acrylate to group of compounds not classifiable as human carcinogens (Group A4).

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

Studies was performed using gas chromatography (GC) technique. A 6890N Agilent Technologies gas chromatograph, equipped with a 5973 mass detector, HP PONA 50 m x 20 mm x 0,5 μ m capillary analytical column, auto-sampler and ChemStation software was used for chromatographic separations.

The method is based on the adsorption of ETBE

on charcoal, desorption with dichloromethane and gas chromatographic analysis of the resulting solution. Extraction efficiency of ETBE from charcoal amounted to 98%. Samples of ETBE can be stored in refrigerator up to 30 days. Application of a HP PONA 50 m x 20 mm x 0,5 μ m capillary column enabled selective determination of ETBE in a mixture of dichloromethane, toluene, *tert*-butyl methyl ether and other compounds.

Method is linear ($r = 0,999$) within the investigated working range 0.05 - 2,0 mg/ml, which is equivalent to air concentrations from 5 to 200 mg/m³ for a 10 L air sample. Limit of quantification (LOQ) is 9,1 μ g/ml.

Analytical method described in this paper enables selective determination of ETBE in workplace atmosphere in presence of other compounds at concentrations from 0.05 mg/m³ ($1/20$ MAC value). The method is characterized by good precision and accuracy and meets the criteria for the performance of procedures for the measurement of chemical agents, listed in EN 482:2006. The method may be used for the assessment of occupational exposure to ETBE and the associated risk to workers' health. The developed method of determining ETBE has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

WPROWADZENIE

Eter *tert*-butylowo-etylowy (ETBE, 2-etoksy-2-metylopropan, eter etylowo-1,1-dimetyloetylowy, tlenek etylowo-*tert*-butylowy) jest bezbarwną, palną cieczą o charakterystycznym silnym zapachu, przypominającym eter lub benzynę (ACGIH 2013; HSDB 2014; IUCLID 2000; RESTEC 2013; US EPA 2003). Eter *tert*-butylowo-etylowy jest otrzymywany na skalę przemysłową w reakcji izobutenu z etanolem. Proces ten zachodzi przy udziale katalizatora.

Eter *tert*-butylowo-etylowy jest stosowany w przemyśle petrochemicznym jako dodatek do benzyn silnikowych, podwyższający ich liczbę oktanową, poprawiający proces ich spalania w silniku, a także ograniczający wydzielenie CO do środowiska.

Największym producentem eteru *tert*-butylowo-etylowego w Polsce jest PKN ORLEN S.A. wytwarzający go od 2001 r. Związek jest dodawany do produkowanych przez koncern benzyn: ES 95E, Super Plus 98 i Verva (ORLEN 2010). Także drugi z największych producentów paliw na polskim rynku – gdańska rafineria Grupy LOTOS, używa tego związku do komponowania swoich produktów (LOTOS 2009). Zgodnie z wymaganiami technicznymi zawartymi w normie europejskiej PN-EN 228:2013 związek jest dodawany w ilościach do 15% do produkowanych przez koncern benzyn.

Narażenie zawodowe na eter *tert*-butylowo-etylowy jest związane głównie z: jego produkcją, komponowaniem paliw oraz transportem i dystrybucją. Najbardziej prawdopodobną drogą narażenia ludzi na eter *tert*-butylowo-etylowy jest narażenie inhalacyjne (US EPA 2009a). Pomimo powszechnego stosowania związku, nie ma informacji na temat liczby osób narażonych na eter *tert*-butylowo-etylowy w Polsce.

Istnieje niewiele danych o działaniu eteru

tert-butylowo-etylowego na ludzi. U ochotników narażonych inhalacyjnie na związek obserwowano: podrażnienie błon śluzowych nosa i górnych dróg oddechowych oraz niewielkie zmiany w parametrach określających funkcje płuc (Nihlén i in. 1998).

Eter *tert*-butylowo-etylowy wykazywał: małą toksyczność ostrą, działanie drażniące na skórę i oczy u królików. Związek nie wykazywał ani działania genotoksycznego, ani rakotwórczego, nie wpływał także na płodność i rozrodczość zwierząt laboratoryjnych oraz nie powodował działania embriotoksycznego i teratogennego (Szymańska, Bruchajzer 2014).

Zgodnie z rozporządzeniem 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 (Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r., 1) i rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 10.08.2012 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (DzU z dnia 14.09.2012 r., poz. 1018), eter *tert*-butylowo-etylowy nie jest substancją klasyfikowaną jako niebezpieczna.

Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponowała przyjęcie stężenia 100 mg/m³ za wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) eteru *tert*-butylowo-etylowego, a stężenia 200 mg/m³ za wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh), (Szymańska, Bruchajzer 2014).

Celem pracy było opracowanie czulej i selektywnej metody oznaczania eteru *tert*-butylowo-etylowego w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura analityczna

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) oraz komorą nastrzykową typu *split/splitless*.

W badaniu stosowano niepolarną kolumnę chromatograficzną typu HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm . Kolumna ta zapewnia specyficzną oznaczanie eteru *tert*-butylowo-etylowego w obecności rozpuszczalnika i substancji współwystępujących.

Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano: eter *tert*-butylowo-etylowy (Fluka), dichlorometan (POCH), węgiel aktywny z orzecha kokosowego (SKC) oraz wagę analityczną, rurki szklane do pobierania próbek powietrza, a także szkło laboratoryjne, mikrostrzykawkę itp.

Założenia opracowanej metody

Eter *tert*-butylowo-etylowy jest substancją bardzo lotną i trwałą w podwyższonej temperaturze, dlatego chromatografia gazowa wydaje się najbardziej optymalną techniką jego oznaczania.

W piśmiennictwie najczęściej są opisywane metody oznaczania eteru *tert*-butylowo-etylowego w próbkach wody, techniką chromatografii gazowej z detekcją mas w połączeniu z techniką *purge-and-trap* (Connor i in. 1998; Rose i in. 2003; US EPA 2003; 2009b). W przypadku badania próbek powietrza nie jest potrzebna skomplikowana technika przygotowania próbek do analizy. Na podstawie niepublikowanych badań własnych oraz wcześniejszych opracowań przyjęto, że najbardziej przydatną metodą będzie pobieranie próbek po-

wietrza na węgiel aktywny i desorpcja rozpuszczalnikami, co powinno umożliwić oznaczenie eteru *tert*-butylowo-etylowego i substancji współwystępujących w celu dokonania pełnej oceny narażenia zawodowego na podstawie jednej próbki pobranej w strefie oddychania pracownika (Kucharska, Wesółowski 2003; ZBH 2014). Za podstawę oznaczenia chromatograficznego przyjęto wysokorozdzielczą chromatografię gazową z zastosowaniem kolumny kapilarnej. Zastosowanie detekcji mas poprawia specyficzną metodę, co jest istotne z tego względu, że eter *tert*-butylowo-etylowy bardzo często występuje w mieszaninie z innymi węglowodorami.

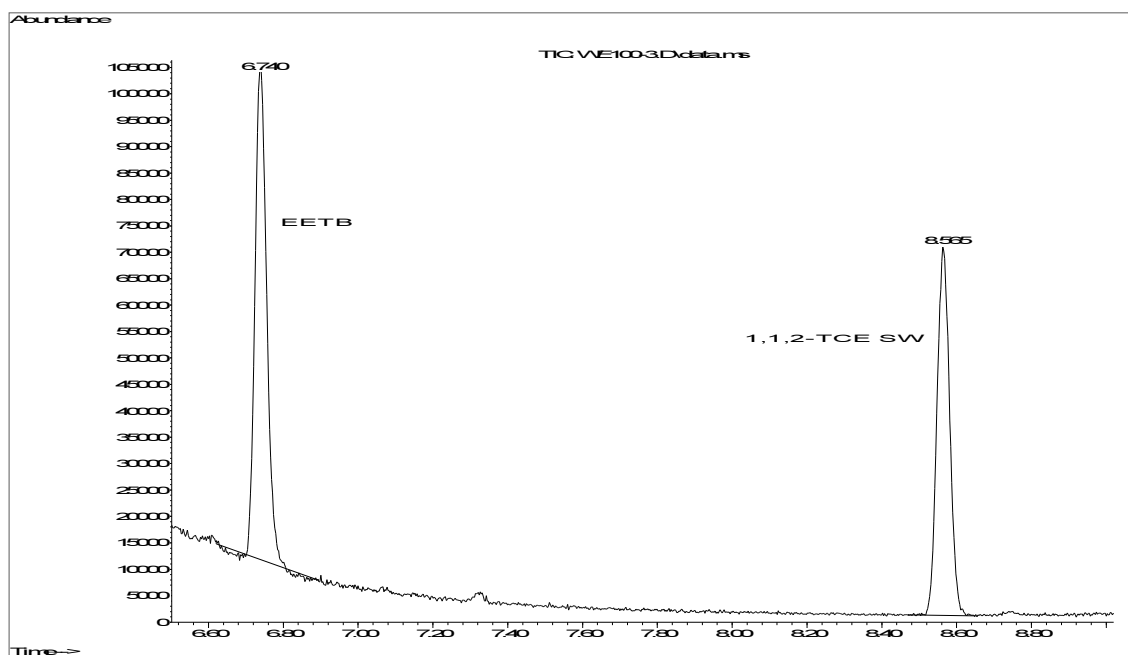
Dobór warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdziału chromatograficznego tak dobierano, aby uzyskać pik eteru *tert*-butylowo-etylowego oddzielony od pików substancji współwystępujących, a także od pików rozpuszczalnika – dichlorometanu. Spodziewany skutek uzyskano, stosując kolumnę niepolarną HP-PONA w następujących warunkach pracy aparatury:

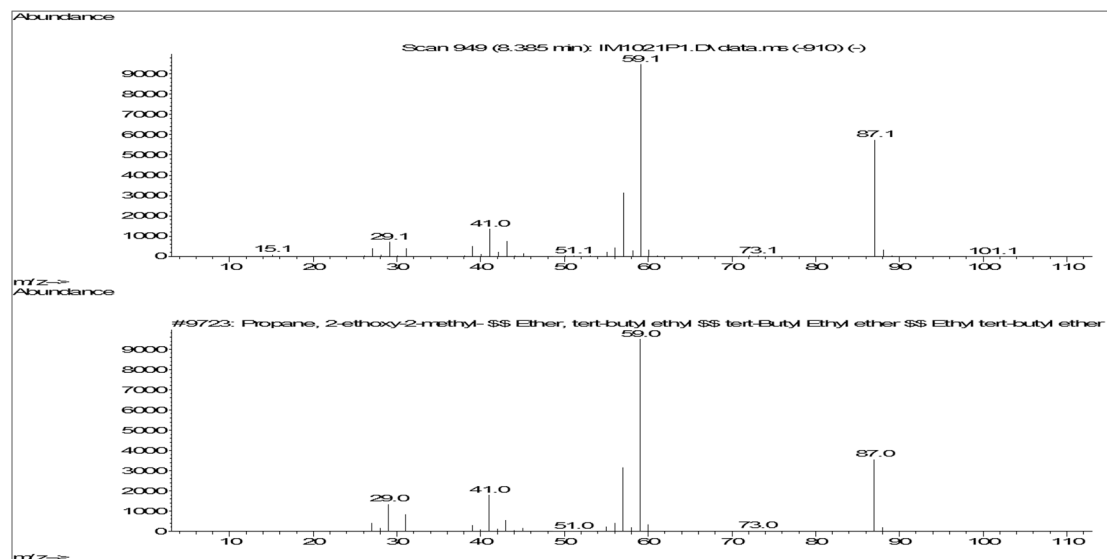
- 1) parametry pracy kolumny HP-PONA:
 - a) temperatura programowana:
 - czas izotermy początkowej 1 min
 - temperatura izotermy początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury I 10 °C/min
 - temperatura izotermy pośredniej 80 °C
 - czas izotermy pośredniej 0 min
 - szybkość przyrostu temperatury II 20 °C/min
 - izoterma końcowa 180 °C

- | | | | |
|--|----------|-------------------------------------|------------------|
| – czas izotermy końcowej | 3 min | – temperatura źródła jonów | 230 °C |
| – całkowity czas analizy | 12 min, | – temperatura filtra kwadropolowego | 150 °C |
| b) ciśnienie: | | – rodzaj jonizacji | EI |
| – regulowane automatycznie w trybie stałego strumienia objętości | 20 cm/s, | – rejestrowane jony | dodatnie |
| 2) parametry dozownika typu <i>split/splitless</i> : | | – tryb pracy | scan |
| – objętość dozowanej próbki | 1 µl | – zakres rejestrowanych mas | 20 ÷ 150 Da |
| – temperatura | 200 °C | – napięcie powielacza jonów | <i>autotune.</i> |
| – podział próbki (<i>split</i>) | 20: 1 | | |
| – pojemność dozownika | 900 µl, | | |
| 3) parametry detektora MSD: | | | |
| – temperatura linii transferowej | 220 °C | | |

Chromatogram roztworu wzorcowego eteru *tert*-butylowo-etylowego przedstawiono na rysunku 1., a jego widmo mas na rysunku 2.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego eteru *tert*-butylowo-etylowego (ETBE) w dichlorometanie o stężeniu 100 µg/ml wykonany na chromatografii gazowej z detektorem mas (GC/MS), gdzie: RT-6,74 – ETBE, RT-8,56 – 1,1,2-trichloroetan (wzorzec wewnętrzny)



Rys. 2. Widmo mas piku substancji RT 6,74 (część górna) oraz widmo mas eteru *tert*-butylo-etylowego (ETBE) z biblioteki widm Wiley 7 (część dolna)

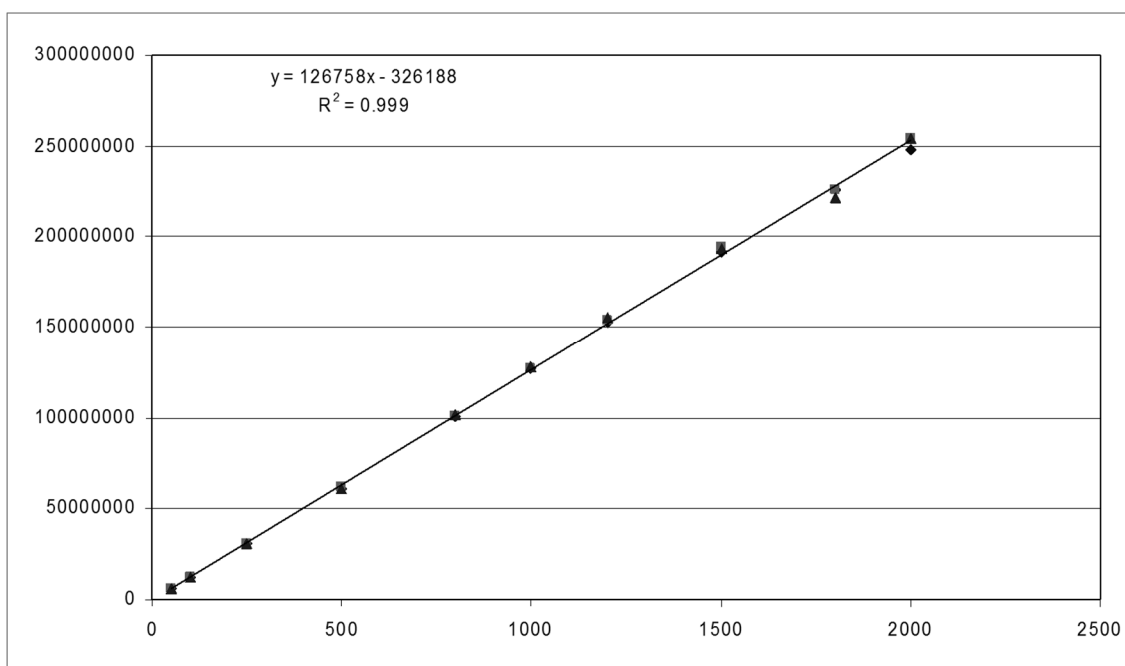
Sporządzanie krzywej wzorcowej

Biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 100 mg/m^3 , zakładamy pobieranie próbki powietrza o objętości 10 dm^3 , desorpcję za pomocą 1 ml rozpuszczalnika, a dolną granicę oznaczania ilościowego na poziomie około 1/20 wartości NDS, to najmniejsze stężenie oznaczanego wzorca powinno wynosić $50 \text{ }\mu\text{g/ml}$.

Celem uzyskania krzywych wzorcowych w powyższym zakresie sporządzono dziesięć roztworów eteru *tert*-butylo-etylowego w dichlorometanie. Stężenie eteru *tert*-butylo-etylowego w tych roztworach wynosiło odpo-

wiednio: 50; 100; 250; 500; 800; 1000; 1200; 1500; 1800 i $2000 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Wykonano trzy serie wzorcowania. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3.

Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania detektora w funkcji stężenia eteru *tert*-butylo-etylowego mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności (CV) 0,713% świadczy o dobrej powtarzalności. Dolna granica badanego zakresu stężeń $50 \text{ }\mu\text{g/ml}$ odpowiada stężeniu eteru *tert*-butylo-etylowego w powietrzu 5 mg/m^3 , czyli około 1/20 proponowanej wartości NDS.



Rys. 3. Krzywa wzorcową eteru *tert*-butylowo-etylowego (ETBE) w zakresie 50 ÷ 2000 µg/ml

Badanie desorpcji eteru *tert*-butylowo-etylowego z sorbentu

Przebadano kilka sorbentów (węgiel aktywny typu Coconut Shell Charcoal i Petroleum Charcoal) oraz kilka rozpuszczalników do desorpcji (disiarczek węgla, dichlorometan, izopropanol) w celu uzyskania jak najlepszej wydajności desorpcji. Najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu jako sorbentu węgla aktywnego z orzecha kokosowego (*coconut shell charcoal*) oraz desorpcji za pomocą dichlorometanu i dlatego taki układ zastosowano w dalszych badaniach.

Do dziewięciu naczynek kapslowanych dodawano po 100 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, następnie mikrostrzykawką dodawano po: 10; 50 i 100 µl (trzykrotnie dla każdego stężenia) roztworu

wzorcowego podstawowego (RWP) – co odpowiada wartościom około: 0,1; 0,5 i 1 wartość NDS (dla próbki powietrza o objętości 10 l), aby po desorpcji za pomocą 1 ml rozpuszczalnika uzyskać stężenia odpowiednio: 100; 500 i 1000 µg/ml. Naczynka kapslowano i zamknięte pozostawiano do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzano do naczynek po 1 ml rozpuszczalnika i następnie tak postępowano jak z roztworami wzorcowymi. Wyniki oznaczeń serii analiz przedstawiono w tabeli 1.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zastosowany układ pochłaniania na węglu z orzecha kokosowego i desorpcji dichlorometanem zapewnia dobry odzysk pochłoniętego eteru *tert*-butylowo-etylowego. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 98,0%.

Tabela 1.

Wyznaczanie współczynnika desorpcji eteru *tert*-butylowo-etylowego z węgla aktywnego za pomocą dichlorometanu

Numer serii	Naniesiona ilość eteru <i>tert</i> -butylowo-etylowego, μg			Średnia
	100	500	1000	
Roztwory badane	powierzchnia pików			
I	9 203 888	66 912 738	124 226 799	
II	9 367 900	66 591 745	123 507 856	
III	9 309 021	66 932 463	123 244 912	
Średnia	9 293 603	66 812 315	123 659 856	
Odchylenie standardowe, S	83 086	191 274	508 285	
Współczynnik zmienności, CV , %	0,89	0,29	0,41	0,53
Roztwory porównawcze	powierzchnia pików			
I	9 591 146	67 708 706	126 834 562	
II	9 534 046	68 062 390	125 503 848	
III	9 662 076	67 056 663	124 837 364	
Średnia	9 595 756	67 609 253	125 725 258	
Odchylenie standardowe, S	64 139	510 186	1 016 842	
Współczynnik zmienności, CV , %	0,67	0,75	0,81	0,74
Odzysk, %	96,9	98,8	98,4	98,0

Wyznaczanie maksymalnej objętości próbki powietrza

Podczas badań przepuszczano znane objętości powietrza przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, na które naniesiono (do I warstwy) 1000 μg eteru *tert*-butylowo-etylowego. Oznaczano zawartość eteru *tert*-butylowo-etylowego w I warstwie sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji związku po przepuszczeniu powietrza. Wyniki

badania wymywania eteru *tert*-butylowo-etylowego z sorbentu przedstawiono w tabeli 2. Jak wynika z tabeli, pobranie nawet pięciokrotnie większej niż założona ilości powietrza (tj. 50 l), nie powoduje wymywania eteru *tert*-butylowo-etylowego z sorbentu.

W opracowanej metodzie analitycznej, w której zastosowano wymieniony wcześniej sprzęt pomiarowy i określono zakres oznaczania ilościowego, przyjęto za wystarczające do badań pobieranie do 10 l powietrza.

Tabela 2.

Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie eteru *tert*-butylowo-etylowego (ETBE) z sorbentu

Naniesiona ilość eteru <i>tert</i> -butylowo-etylowego, 1000 μg	Objętość przepuszczonego powietrza, l			
	0	10	20	50
	powierzchnia pików			
I	110 401 192	104 720 708	104 542 831	106 600 703
II	111 862 627	104 530 498	104 902 702	106 292 516
III	111 465 434	104 909 132	104 924 007	105 821 662
IV	106 091 112	108 399 012	106 632 784	104 028 619
V	106 840 609	108 309 624	103 707 385	104 283 153
VI	106 257 655	108 967 786	104 585 799	104 768 029
Średnia	108 819 771	106 639 460	104 882 585	105 299 113
Standardowe odchylenie, S	2 708 745	2 118 015	964 357	1 084 659
Współczynnik zmienności, CV , %	2,49	1,99	0,92	1,03
Odzysk, %	100	98,0	96,4	96,8

Badanie warunków przechowywania pobranych próbek

Trwałość próbek, w zależności od czasu ich przechowywania, badano w następujący sposób: do rurek wypełnionych węglem aktywnym z orzecha kokosowego w ilości: I warstwa 100 mg i II warstwa 50 mg, tak nanoszono (do I warstwy) roztwór eteru *tert*-butylowo-etylowego, aby jego zawartość w rurce wynosiła

1000 µg. Rurki umieszczano w części chłodzącej lodówki (temp. około +4 °C) i analizowano w kilku odstępach czasowych. Wyniki badań trwałości próbek eteru *tert*-butylowo-etylowego przedstawiono w tabeli 3. Uzyskane wyniki wskazują, że pobrane próbki powietrza można przechowywać w chłodziarce (+4 °C) nawet do trzydziestu dni bez znaczących strat analitu.

Tabela 3.

Badanie trwałości próbek eteru *tert*-butylowo-etylowego przechowywanych w chłodziarce (+4 °C)

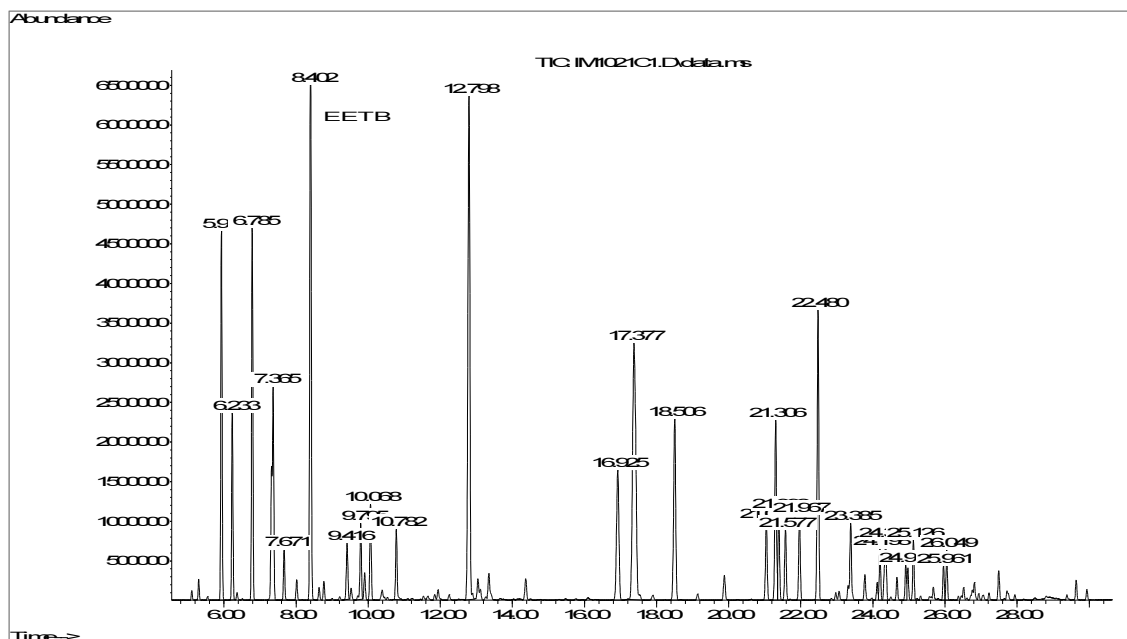
Numer serii	Czas przechowywania (doby)					
	0	7	14	21	30	
	powierzchnia pików					
1000 µg/ml ETBE	I	124 226 799	160 301 854	164 565 919	356 438 848	375 435 376
Nanoszone na sorbent	II	123 507 856	159 293 980	165 765 894	360 201 329	376 556 687
	III	123 244 912	161 933 361	166 037 399	359 933 274	367 684 320
Średnia		123 659 856	160 509 732	165 456 404	358 857 817	373 225 461
Standardowe odchylenie, <i>S</i>		508 285	1 331 913	783 040	2 099 172	4 831 409
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %		0,41	0,83	0,47	0,58	129
		powierzchnia pików				
Roztwór porównawczy	I	126 834 562	164 701 051	170 567 685	365 605 889	380 441 030
ETBE: 1000 µg/ml	II	125 503 848	163 699 636	166 116 820	365 777 164	377 083 125
	III	124 837 364	163 261 111	166 509 974	363 553 958	383 965 282
Średnia		125 725 258	163 887 266	167 731 493	364 979 004	380 496 479
Standardowe odchylenie, <i>S</i>		1 016 842	738 079	2 464 068	1 237 093	3 441 414
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %		0,81	0,45	1,47	0,34	0,90
Odzysk, %		98,4	97,9	98,6	98,3	98,1

Specyficzność

Zastosowana do opracowania metody oznaczania eteru *tert*-butylowo-etylowego niepolarna kolumna HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm umożliwia oddzielenie eteru *tert*-butylowo-etylowego od rozpuszczal-

nika: dichlorometanu, toluenu, eteru *tert*-butylowometylowego i innych substancji współwystępujących.

Analiza z zastosowaniem detektora mas zapewnia identyfikację badanej substancji na podstawie widma mas w mieszaninie wieloskładnikowej (rys. 4.).



Rys. 4. Chromatogram paliwa do silników z zapłonem iskrowym (RT 8.40 – eter *tert*-butylowo-etylowy)

Walidacja

Walidację metody oznaczania eteru *tert*-butylowo-etylowego w powietrzu na stanowiskach pracy przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy metody wynosi od 1/20 do 2 wartości NDS
- krzywa kalibracyjna charakteryzująca się dużą wartością współczynnika korelacji ($r = 0,999$) świadczy o liniowości

wskazań detektorów chromatografu gazowego w badanym zakresie stężeń.

Wyznaczono: granice wykrywalności i oznaczalności eteru *tert*-butylowo-etylowego, całkowitą precyzję i względną niepewność całkowitą metody.

Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do oznaczania eteru *tert*-butylowo-etylowego w powietrzu na stanowiskach pracy.

Wyznaczone parametry walidacyjne zamieszczono w Procedurze analitycznej, którą zamieszczono w Załącznik

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania eteru *tert*-butylowo-etylowego w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją mas.

Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- rurki sorpcyjne wypełnione dwiema warstwami (100/50 mg) węgla aktywnego z orzecha kokosowego zapewniają ilościowe wyodrębnienie eteru *tert*-butylowo-etylowego z badanego powietrza
- próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej trzydzieści dni.

Dobrano parametry chromatograficznego oznaczania:

- do oznaczania wytypowano kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm
- do detekcji wytypowano detektor mas, co umożliwi selektywne oznaczanie eteru *tert*-butylo-etylowego w obecności substancji współwystępujących.

Opracowana metoda oznaczania eteru *tert*-butylo-etylowego może być wykorzysty-

wana 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 stwarzanego przez te związki ryzyka zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania eteru *tert*-butylo-etylowego 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. Ethyl *tert*-butyl ether.

Connor B.F., Rose D.L., Noriega M.C., Murtagh L.K., Abney S.R. (1998) Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory – Determination of 86 volatile organic compounds in water by gas chromatography/mass spectrometry, including detections less than reporting limits. U.S. Geological Survey Open-File Report 97–829.

HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2013) National library of medicine. Bethesda, Maryland [http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./emp/~VnzgXw:3].

IUCLID (2000) Dataset, 2-ethoxy-2-methylpropane. European Commission, European Chemical Bureau.

Kucharska M., Wesolowski W. (2003) Eter metylo-*tert*-butylo-etylowy – metoda oznaczania. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4(38), 57–63.

LOTOS (2009) Raport roczny 2009 [www.2009.raportroczny.lotos.pl/index.php?option=content&view=article&id=305&Itemid=288&lang=pl].

Nihlén A., Löf A., Johanson G. (1998) Controlled ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) exposure to male volunteers. II. Acute effects. Toxicol. Sci. 46, 143–150.

ORLEN w liczbach (2010) [http://www.raportroczny.orklen.pl/pub/files/PL_2010/ORLEN_w_liczbach_PL.pdf].

PN-EN 228:2013-04 Paliwa do pojazdów samochodowych. Benzyna bezołowiowa. Wymagania i metody badań.

PN-EN 482:2012E Powietrze na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

Rose D.L., Sandstrom M.W. (2003) Methods of analysis of the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory. Determination of Gasoline Oxygenates, Selected Degradates, and BTEX in Water by Heated Purge and Trap/Gas Chromatography/Mass Spectrometry, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 03–4079, 39 p.

RTECS, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (2013) National Institutes for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio.

Szymańska J., Bruchajzer E. (2014) Eter *tert*-butylo-etylowy. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2(80), 73–110.

US EPA (2003) Method 5030C. Purge-and-trap for aqueous samples. SW-846 New Methods [www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/.../5030c.pdf].

US EPA (2009a) IRIS Toxicological review of ethyl tertiary butyl ether (ETBE). U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC EPA/635/R-08/019A [<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recor display.cfm?deid=199331>].

US EPA (2009b) Method 524.3, V. 1. Measurement of purgeable organic compounds in water by capil-

lary column gas chromatography/mass spectrometry. EPA 815-B-09-009 [www.water.epa.gov/scitech/drinkingwater/.../met524-3.pdf].

ZBH/1/2014 (2014) Wykonanie oznaczeń eteru etylowo-*tert*-butylowego w dostarczonych próbkach pobranych na stanowiskach pracy. Łódź, IMP [sprawozdanie IMP niepublikowane].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA ETERU *tert*-BUTYLOWO-ETYLOWEGO

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń par eteru *tert*-butylo-etylowego (ETBE), (CAS: 637-92-3) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-epidemiologicznych.

W przypadku współwystępowania w badanym powietrzu innych związków organicznych należy sprawdzić, czy w warunkach wykonania oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji, jak eter *tert*-butylo-etylowy.

Najmniejsze stężenie eteru *tert*-butylo-etylowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie GC-MS, wynosi 5 mg/m³ powietrza.

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 par eteru *tert*-butylo-etylowego na węglu aktywnym z orzecha kokosowego, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, na-

leży 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 związane z odważaniem substancji wzorcowych powinno się wykonywać w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. Wszystkie czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

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

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Eter *tert*-butylo-etylowy

Stosować wg punktu 4.

5.2. Dichlorometan

Stosować wg punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy eteru *tert*-butylo-etylowego

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 100 mg eteru *tert*-butylo-etylowego (135 µl wzorca), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić dichlorometanem wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie eteru *tert*-butylo-etylo-

wego w roztworze.

Roztwór wzorcowy podstawowy (RWP) przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez trzydzieści dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziesięciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego (RWP) wg punktu 5.4. w mikrolitrach: 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 80,0; 100; 120; 150; 180 i 200, a następnie uzupełnić rozpuszczalnikiem do 1 ml. Zawartość eteru *tert*-butylowo-etylowego w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 50,0; 100; 250; 500; 800; 1000; 1200; 1500; 1800 i 2000, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom w zakresie $5 \div 200 \text{ mg/m}^3$.

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

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny ze skorupy orzecha kokosowego *coconut shell charcoal* o uziarnieniu $0,5 \div 1 \text{ mm}$. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji wg punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem mas
Stosować chromatograf gazowy z detektorem mas, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputer.

6.2. Kolby miarowe

Stosować kolby miarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział eteru *tert*-butylowo-etylowego od: dichlorometanu, toluenu, eteru *tert*-butylowo-metylowego oraz innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu $0,5 \mu\text{m}$.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłą do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 10; 25; 50; 100; 500 i 1000.

6.5. Naczynka

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

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o długości około 60 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego (np. polietylen, polichloru winylu lub dostępne w handlu rurki równoważne).

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce pochłaniającej 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 5.6., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast

po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie gotowych rurek pochłaniających, dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki zdjąć zatyczki z rurki pochłaniającej, rurkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić 10 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 5 l/h, a następnie rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej trzydzieści dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

- 1) parametry pracy kolumny HP-PONA:
 - a) temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury I 10 °C/min
 - temperatura izotermi pośredniej 80 °C
 - czas izotermi pośredniej 0 min
 - szybkość przyrostu temperatury II 20 °C/min
 - izoterma końcowa 180 °C
 - czas izotermi końcowej 3 min
 - całkowity czas analizy 12 min,
 - b) ciśnienie:

- regulowane automatycznie w trybie stałego strumienia objętości 20 cm/s

2) parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej próbki 1 µl
- temperatura 200 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 900 µl,

3) parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 220 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadropolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan
- zakres rejestrowanych mas 20 ÷ 150 Da
- napięcie powielacza jonów *autotune*.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub za pomocą automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg 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, układając na osi odciętych zawartości eteru tert-butyloowo-etylowego wyrażone 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 integratora lub komputerowych stacji akwizycji danych zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza wg punktu 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczyniek wg 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 wg 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 μ l roztworu z nadłuższej 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 eteru *tert*-butylowo-etylowego w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości w roztworze z nad krótszej warstwy sorbentu. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 100 mg sorbentu wg punktu 5.6. i następnie dodać mikrostrzykawką po 100 μ l roztworu

wzorcowego bazowego wg punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość eteru *tert*-butylowo-etylowego 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 wg punktu 5.2. i dalej tak postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu i 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie, co najmniej trzech, roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 100 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4. do naczynek i uzupełnieniu ich zawartości do 1 ml dichlorometanem wg punktu 5.2. Współczynnik desorpcji eteru *tert*-butylowo-etylowego (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików eteru *tert*-butylowo-etylowego z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji eteru *tert*-butylowo-etylowego z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia pików eteru *tert*-butylowo-etylowego z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji eteru *tert*-butylowo-etylowego (\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 sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie eteru *tert*-butylowo-etylowego (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 eteru *tert*-butylowo-etylowego w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa eteru *tert*-butylowo-etylowego 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 według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

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

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica wykrywalności, X_{gw} 2,74 $\mu\text{g/ml}$

– granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 9,12 $\mu\text{g/ml}$
– współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r 0,999
– całkowita precyzja badania, V_c 5,11%
– niepewność całkowita metody 11,10%.