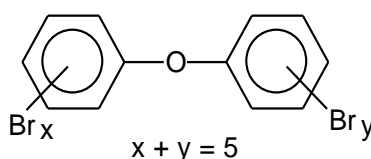


dr WIKTOR WESOŁOWSKI
mgr inż. MAŁGORZATA KUCHARSKA
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Eter pentabromobifenylowy (mieszanka izomerów)

- metoda oznaczania



Numer CAS: 32534-81-9

Słowa kluczowe: eter pentabromobifenylowy, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Keywords: pentabromodiphenyl ether, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń eterów pentabromobifenylowych w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na zatrzymaniu aerozolu eterów pentabromobifenylowych na filtrze z włókna szklanego oraz żywicy XAD-2, ekstrakcji toluenem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,01 mg/m³ (dla próbki o objętości 100 l).

UWAGI WSTĘPNE

W czystej postaci eter pentabromobifenylowy (PeBDE) jest białą, niepalną, krystaliczną substancją, najczęściej jednak spotykany jest produkt techniczny w postaci bursztynowego, przezroczystego płynu (w temperaturze pokojowej w postaci półpłynnej).

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne eteru pentabromobifenylowego:

- | | |
|-------------------------|--|
| - wzór sumaryczny | C ₁₂ H ₅ Br ₅ O |
| - masa cząsteczkowa | 564,75 |
| - temperatura wrzenia | brak dokładnych danych, najczęściej 200 ÷ 300 °C |
| - temperatura topnienia | -7 ÷ -3 °C |
| - temperatura zapłonu | substancja niepalna |

- gęstość względna 2,25 ÷ 2,28 g/cm³
- gęstość względna par brak danych
- prężność par 4,69 · 10⁻⁵ Pa (w temp. 25 °C)
- rozpuszczalność:
 - w wodzie 13,3 µg/l w temp. 28 °C
 - w metanolu (1g/100 g) benzenie, toluenie, styrenie, acetonie, butanolu, tetrachlorku węgla i chlorku metylenu.

Etery pentabromobifenylowe nie występują w środowisku naturalnym, są one produktem antropogenicznym. Na skalę przemysłową są produkowane w procesach bromowania eteru bifenyloвого. W rezultacie tych procesów powstają mieszaniny o różnym stopniu zbromowania substratu. Teoretycznie istnieje 209 kongenerów eterów polibromobifenylowych (PBDE), z czego frakcja eterów pentabromobifenylowych (PeBDE) składa się z 46 kongenerów. Praktycznie w najczęściej stosowanych produktach technicznych (komercyjnych) występuje pięć następujących izomerów:

- 2,2',3,4,4'-pentaBDE BDE-85
- 2,2',4,4',5-pentaBDE BDE-99
- 2,2',4,4',6-pentaBDE BDE-100
- 2,3,4,5,6-pentaBDE BDE-116
- 2,3',4,4',6-pentaBDE BDE-119.

Frakcja penta-BDE jest stosowana głównie jako środek zmniejszający palność: polimerów, poliuretanów, farb i lakierów.

Podstawowym źródłem narażenia na działanie mieszanin PBDE w warunkach przemysłowych jest praca w spalarniach odpadów komunalnych oraz przy utylizacji sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Najczęściej stosowane mieszaniny to frakcja penta-, okta- oraz deka-BDE (kongener BDE-209). Skład poszczególnych frakcji przedstawiono w tabeli 1. W tabeli tej przedstawiono również skład technicznej frakcji penta-BDE stosowanej przy produkcji pianek poliuretanowych.

Tabela 1.

Skład podstawowych eterów polibromobifenylowych (PBDE)

Produkt techniczny	Procentowa zawartość kongenerów						
	tetra-BDE	penta-BDE	heksa-BDE	hepta-BDE	okta-BDE	nona-BDE	deka-BDE
Penta-	24 ÷ 38	50 ÷ 60	4 ÷ 8				
Okta-			10 ÷ 12	44	31 ÷ 35	10 ÷ 11	< 1
Deka-						< 3	97 ÷ 98
Frakcja penta-używana przy produkcji poliuretanów	27,1	59,4	13,5				

Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne (m.in. słabą rozpuszczalność w wodzie, stabilność termiczną i chemiczną) oraz zdolność do kumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu pokarmowym, penta-BDE zaliczono do tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (*persistent organic pollutants*, POPs).

Eter pentabromobifenylowy, zgodnie z tabelą 3.2. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 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 (DzUrz UE z dnia 31.12.2008 r. L 353), zaklasyfikowano jako:

- N – produkt niebezpieczny dla środowiska
- Xn – substancja szkodliwa
- R48/21/22 – substancja szkodliwa, działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu, stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
- R50-53 – substancja działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, może powodować długotrwałe niekorzystne zmiany w środowisku wodnym
- R64 – produkt szkodliwy, może oddziaływać szkodliwie na dzieci karmione piersią.

Proponowana w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) eterów pentabromobifenylowych w powietrzu środowiska pracy wynosi 0,1 mg/m³, wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustalono.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania stężeń par eterów pentabromobifenylowych w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie eterów pentabromobifenylowych, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,01 mg/m³.

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 zatrzymaniu aerozolu eterów pentabromobifenylowych na filtrze z włókna szklanego oraz żywicy XAD-2, ekstrakcji toluenem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować, o ile nie zaznaczono inaczej, 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 powinny odbywać się w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

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. Etery pentabromobifenylowe

Stosować według punktu 4.

5.2. Toluen

Stosować według punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy eterów pentabromobifenylowych

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml należy zważyć, następnie dodać około 1,7 mg preparatu technicznego o zawartości $\approx 60\%$ frakcji eterów pentabromobifenylowych (lub taką ilość preparatu technicznego o innej zawartości eterów pentabromobifenylowych, ażeby końcowa ilość eterów pentabromobifenylowych wyniosła około 1 mg), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić toluenem według punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie eterów pentabromobifenylowych w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany bez dostępu światła i w szczelnie zamkniętej kolbie zachowuje trwałość przez 30 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze eterów pentabromobifenylowych

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do siedmiu naczynek według punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego (RWB) według punktu 5.4. w mikrolitrach: 10; 20; 50; 80; 100; 150 i 200, następnie uzupełnić toluenem według punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość eterów pentabromobifenylowych w 1 ml tych roztworów wynosi w mikrogramach odpowiednio: 1,0; 2,0; 5,0; 8,0; 10; 15 i 20, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 100 l odpowiada stężeniom $0,01 \div 0,2 \text{ mg/m}^3$. Roztwory przygotowane według punktu 5.5. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.6. Filtry z włókna szklanego

Stosować filtry z włókna szklanego o grubości 0,26 mm i średnicy 11 mm (np. Whatman GF/A).

5.7. Żywica XAD-2

Stosować żywicę XAD-2 o uziarnieniu 20/60 MESH, proponowany sorbent nie wymaga dodatkowego oczyszczania przed użyciem. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem MSD

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

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział eterów pentabromobifenylowych od izomerów tetra- i heksa- eterów bromobifenylowych, heksabromocyklododekanu czy tetrabromobisfenol-A i produktów ich rozpadu, toluenu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm .

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 10; 25; 50; 100; 500 i 1000 μl .

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 270 mg sorbentu według punktu 5.7., filtr według punktu 5.6. i 1 ml toluenu według punktu 5.2.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 100 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Kolumnienki pochłaniające

Stosować kolumnienki szklane o długości około 70 mm i średnicy wewnętrznej 11 mm z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu lub polichlorku winylu.

6.8. Łaźnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

7. Przygotowanie kolumnienek pochłaniających

W kolumnience pochłaniającej według punktu 6.7. umieścić na przewężeniu, w szerszej części kolumnienki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego o grubości około 5 mm. Wsypać 140 mg sorbentu według punktu 5.7., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 270 mg sorbentu, na wierzchu umieścić filtr z włókna szklanego według punktu 5.6. i zabezpieczyć teflonowym pierścieniem przed wysypaniem. Natychmiast po napełnieniu kolumnienkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu gotowych kolumnienek pochłaniających.

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 kolumnienki pochłaniającej, kolumnienkę umocować w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Następnie przepuścić 100 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 100 l/h i kolumnienkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki, przechowywane w chłodziarce bez dostępu światła, zachowują trwałość przez 30 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

a) parametry pracy kolumny HP-5MS:

- temperatura programowana
- czas izotermi początkowej

2 min

– temperatura izotermy początkowej	100 °C
– szybkość przyrostu temperatury	25 °C/min
– izoterma końcowa	300 °C
– czas izotermy końcowej	5 min
– ciśnienie	
– regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu	45 cm/s,
b) parametry dozownika typu <i>split/splitless</i> :	
– objętość dozowanej próby	1 µl
– temperatura	300 °C
– podział próbki (<i>splitless</i>)	bez podziału
– pojemność dozownika	700 µl,
c) parametry detektora MSD	
– temperatura linii transferowej	300 °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 dla frakcji tetra-:	324,0; 236,0; 328,0; 484,0; 486,0; 488,0
– rejestrowane masy w trybie SIM dla frakcji penta-:	402,0; 404,0; 406,0; 408,0; 562,0; 564,0; 566,0; 568,0
– rejestrowane masy w trybie SIM dla frakcji hekza-:	484,0; 486,0; 639,0; 641,0; 643,0; 645; 647,0
– napięcie powielacza jonów w trybie SIM	„ <i>autotune</i> ” + 600 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 powierzchnie pików eterów pentabromobifenylowych według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną sumy pików 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 eterów pentabromobifenylowych wyrażone w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych – odpowiadające im sumy powierzchni pików eterów pentabromobifenylowych 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 I warstwę sorbentu wraz z filtrem z włókna szklanego i oddzielnie II warstwę sorbentu z kolumnienek pochłaniających 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 toluenu według punktu 5.2. Naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 30 min. Po tym czasie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu znad I warstwy sorbentu wraz z filtrem i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików eterów pentabromobifenylowych według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną sumy pików. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość eterów pentabromobifenylowych w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze znad II 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

W pięciu naczynkach według punktu 6.5. umieścić filtr z włókna szklanego według punktu 5.6. oraz wsypać po 270 mg sorbentu według punktu 5.7. i następnie dodać mikrostrzykawką po 100 µl roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość eterów pentabromobifenylowych odpowiada ilości w 100-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia.

Następnego dnia wprowadzić do naczynek po 1 ml toluenu według punktu 5.2. i tak postępować jak z próbkami badanymi według punktu 11., czyli umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 30 min. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą filtr z włókna szklanego, 270 mg sorbentu i 1 ml toluenu według punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 100 µl roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.5. do naczynek zawierających po 1 ml toluenu według punktu 5.2. Współczynnik desorpcji eterów pentabromobifenylowych (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia suma powierzchni pików eterów pentabromobifenylowych z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia suma powierzchni pików o czasach retencji eterów pentabromobifenylowych z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia suma powierzchni pików eterów pentabromobifenylowych z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji eterów pentabromobifenylowych (\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 eterów pentabromobifenylowych (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 eterów pentabromobifenylowych w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa eterów pentabromobifenylowych w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

V – objętość powietrza przepuszczonego przez kolumnkę 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 wychwytu mas (MSD) wyposażony w kolumnę HP-5MS o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} 0,141 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 0,470 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r 6,3
- niepewność całkowita metody 21,37%.

WIKTOR WESOŁOWSKI, MAŁGORZATA KUCHARSKA, JAN GROMIEC

Pentabromodiphenyl ethers – a determination method

Abstract

Air samples are collected by drawing a known volume of air through glass fiber filters in a series with XAD-2 tubes. Samples are extracted in an ultrasonic bath with toluene. The obtained extracts are analyzed with gas chromatography using mass detection (GC-MSD).

The determination limit of the method is 0.01 mg/m^3 .