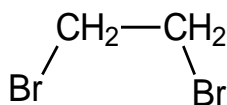


dr WIKTOR WESOŁOWSKI
mgr inż. MAŁGORZATA KUCHARSKA
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

1,2-Dibromoetan

– metoda oznaczania



Numer CAS: 106-93-4

Słowa kluczowe: 1,2-dibromoetan, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Keywords: 1,2-dibromoethane, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par 1,2-dibromoetanu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na adsorpcji par 1,2-dibromoetanu na węglu aktywnym, desorpcji pentanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,002 mg/m³ (dla próbki o objętości 10 l).

UWAGI WSTĘPNE

1,2-Dibromoetan (dibromek etylenu, bromek etylenu, ethylene dibromide, DBE) jest bezbarwną cieczą o słodkawym zapachu, zbliżonym do chloroformu. Otrzymuje się go w procesie bromowania etylenu, a także reakcji acetyleny z kwasem bromowodorowym.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 1,2-dibromoetanu:

– wzór sumaryczny	C ₂ H ₄ Br ₂
– masa cząsteczkowa	188,86
– temperatura wrzenia	131 ÷ 132 °C
– temperatura topnienia	9,9 °C
– temperatura zapłonu	substancja niepalna
– gęstość względna	2,172 g/cm ³
– gęstość względna par	6,5 (powietrze = 1)

– prężność par	1,47 kPa (w temp. 25 °C)
– rozpuszczalność	w wodzie 0,34 ÷ 0,4 g/100 ml w temp. 20 °C, dobrze rozpuszcza się w etanolu, eterze etylowym, benzenie i w większości rozpuszczalników organicznych.

1,2-Dibromoetan był powszechnie stosowany jako pestycyd oraz fumigant do odymiania gleby i zbóż. Ponadto był dodawany do etyliny, w której 30% stanowiła mieszanina stabilizująca składająca się z 1,2-dichloroetanu i 1,2-dibromoetanu w stosunku 1:1 (badania własne). W chwili obecnej 1,2-dibromoetan jest używany jako półprodukt w syntezie chemicznej oraz jako niepalny rozpuszczalnik żywic, gum i wosków. 1,2-Dibromoetan służy do otrzymywania bromku winylu, a także jest produktem pośrednim w syntezie wielu barwników oraz środków farmaceutycznych.

1,2-Dibromoetan na mniejszą skalę jest stosowany do konserwacji drewna, wosku pszczelego, maszyn mielących, a także w środkach ochrony roślin ozdobnych.

1,2-Dibromoetan, 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:

- Rakotw. Kat. 2; R45 – substancja rakotwórcza kategorii 2. z przypisanym zwrotem – może powodować raka
- T; R23/24/25 – substancja toksyczna, działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
- Xi; R36/37/38 – substancja drażniąca, działająca drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę
- N; R51-53 – substancja niebezpieczna dla środowiska, działa toksycznie na organizmy wodne, może powodować długotrwałe niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Proponowana w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 1,2-dibromoetanu w powietrzu środowiska pracy wynosi 0,1 mg/m³, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) 0,2 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania stężeń par 1,2-dibromoetanu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 1,2-dibromoetanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,002 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 adsorpcji par 1,2-dibromoetanu na węglu aktywnym, desorpcji pentanem 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. 1,2-Dibromoetan

Stosować według punktu 4.

5.2. Pentan

Stosować według punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować hel, a jako gaz uzupełniający azot.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy 1,2-dibromoetanu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 10 mg 1,2-dibromoetanu (5 µl wzorca), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić pentanem według punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie 1,2-dibromoetanu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany w szczelnie zamkniętej kolbie w zamrażarce (w temp. -18 °C) zachowuje trwałość przez 7 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe 1,2-dibromoetanu: pośredni i robocze

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

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do ośmiu naczynek według punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) według punktu 5.5. w mikrolitrach: 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100; 200 i 500, następnie uzupełnić pentanem według punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość 1,2-dibromoetanu w 1 ml tych roztworów wynosi w nanogramach odpowiednio: 20; 50; 100; 200; 500; 1000; 2000 i 5000, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $0,002 \div 0,5 \text{ mg/m}^3$.

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

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,5 \div 1 \text{ mm}$ (np. firmy MERCK). 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 według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem μECD

Stosować chromatograf gazowy z detektorem wychwytu elektronów, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami detektora i chromatografu oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 1,2-dibromoetanu od innych pochodnych halogenowych węglowodorów alifatycznych, pentanu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu $0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami 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, umożliwiającymi pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka mieszczącego 100 mg sorbentu według punktu 5.6. i 1 ml pentanu według punktu 5.2.

6.6. Pompa ssąca

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

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 polichlorku 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 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 i rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki przechowywane w zamrażarce (w temp. -18 °C) zachowują trwałość przez 7 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-PONA:

- temperatura programowana:
 - czas izotermy początkowej 1 min
 - temperatura izotermy początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 10 °C/min
 - temperatura izotermy pośredniej 100 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 200 °C
 - czas izotermy końcowej 2 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*) 20:1
- pojemność dozownika 700 µl,

c) parametry detektora µECD:

- temperatura detektora 200 °C
- strumień objętości gazu uzupełniającego (azot) 10 ml/min.

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 oznaczanie 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 zawartość

1,2-dibromoetanu wyrażoną 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 sorbentu 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 pentanu 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 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 1,2-dibromoetanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze z nadkrótszej 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 według punktu 6.5. wsypać po 100 mg sorbentu według punktu 5.6. i następnie dodać mikrostrzykawką po 100 µl roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) według punktu 5.5. Zawarta w tej objętości ilość 1,2-dibromoetanu odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml pentanu według punktu 5.2. i dalej postępować jak z próbkami badanymi według punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu i 1 ml pentanu według punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 100 µl roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) według punktu 5.5. do naczynek zawierających po 1 ml pentanu według punktu 5.2. Współczynnik desorpcji 1,2-dibromoetanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia pików 1,2-dibromoetanu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,2-dibromoetanu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia piku 1,2-dibromoetanu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1,2-dibromoetanu (\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 1,2-dibromoetanu (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 1,2-dibromoetanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa 1,2-dibromoetanu 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 wychwytu elektronów (μ ECD) wyposażony w kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μ m.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica wykrywalności, X_{gw}	2,203 ng/ml
– granica oznaczania ilościowego, X_{ozn}	7,343 ng/ml
– współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r	1,000
– całkowita precyzja badania, V_c	5,30%
– niepewność całkowita metody	12,37%.

WIKTOR WESOŁOWSKI, MAŁGORZATA KUCHARSKA, JAN GROMIEC

1,2-Dibromoethane – a determination method

Abstract

This method is based on the adsorption of 1,2-dibromoethane on charcoal, desorption with pentane and a gas chromatographic (GC- μ ECD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.002 mg/m³.