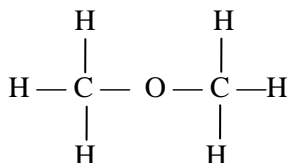


mgr BARBARA ROMANOWICZ
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Eter dimetylowy

– metoda oznaczania

Numer CAS: 115-10-6



Słowa kluczowe: eter dimetylowy, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazów.

Key words: dimethyl ether, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par eteru dimetylowego w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na izolacyjnym pobraniu próbki powietrza do worków z tworzywa sztucznego typu Tedlar® (lub szklanej pipety gazowej) i bezpośredniej analizie chromatograficznej próbek gazowych.

Oznaczalność metody wynosi 100 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne eteru dimetylowego (tlenek dimetylu, eter metylowy, metoksymetan, oxybismethane, eter drzewny, demeen D, dymel A i DME):

– wzór sumaryczny	C ₂ H ₆ O
– masa cząsteczkowa	46,07
– temperatura topnienia	-138,5 °C
– temperatura wrzenia	-23,7 °C
– temperatura zapłonu	-41 °C
– temperatura samozapłonu	240 °C
– gęstość względna (woda = 1)	0,668 (w temp. 20 °C)
– gęstość względna par (powietrze = 1)	1,59
– prężność par	5200 hPa (w temp. 20 °C)
– granice stężeń wybuchowych	pary mogą tworzyć z powietrzem mieszaniny wybuchowe o stężeniu 3,4% v/v.

Eter dimetylowy (DME) jest najprostszym przedstawicielem grupy związków zwanych eterami. Jest otrzymywany na drodze katalitycznej dehydratacji metanolu. Eter dimetylowy jest bezbarwnym, lotnym gazem o charakterystycznym, łagodnym i eterycznym zapa-

chu. Dobrze rozpuszcza się w wodzie (2,4 g/100 ml) oraz alkoholach, toluenie i innych rozpuszczalnikach organicznych. Eter dimetylowy jest skrajnie łatwopalny, pary tworzą z powietrzem mieszaniny wybuchowe.

Eter dimetylowy łatwo ulega wchłanianiu przez skórę i w drogach oddechowych. Związek ma łagodne działanie narkotyczne. Narażenie na eter dimetylowy może mieć miejsce podczas jego stosowania. Związek jest wykorzystywany jako czynnik ekstrahujący oraz jako katalizator i stabilizator w procesie polimeryzacji, a w przemyśle spożywczym służy jako środek do zamrażania mięsa i ryb na drodze bezpośredniej. Stosowany jest również jako czynnik chłodniczy, środek dyspergujący, paliwo raketowe oraz jako starter do silników benzynowych w niskiej temperaturze. Eter dimetylowy jako związek bardzo lotny znalazł zastosowanie w preparatach leczniczych, szczególnie przeciwastmatycznych, w postaci aerozoli (*spraye*) do ust, nosa i gardła. W preparatach tych pełni rolę czynnika rozpraszającego i wyrzucającego zawartość preparatu na zewnątrz (propelant). Eter dimetylowy znajduje się na liście substancji niebezpiecznych stwarzających zagrożenie dla zdrowia lub życia i został oznakowany symbolami: F+, R12, które oznaczają substancję skrajnie łatwopalną.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) eteru dimetylowego wynosi 1000 mg/m^3 , natomiast nie ma podstaw do ustalenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh), ponieważ substancja działa układowo i nie wykazuje działania drażniącego.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par eteru dimetylowego w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Najmniejsze stężenie eteru dimetylowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 100 mg/m^3 .

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na izolacyjnym pobraniu próbki powietrza do worków z tworzywa sztucznego typu Tedlar® (lub szklanej pipety gazowej) i bezpośredniej analizie chromatograficznej próbek gazowych.

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. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności, podczas których używa się substancji wzorcowych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Eter dimetylowy $\geq 99,9\%$ (GC)

Stosować według punktu 4.

5.2. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel lub argon jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora, o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

5.3. Podstawowa mieszanina wzorcowa eteru dimetylowego

Do pipety gazowej o pojemności 250 ml, w której wytworzono podciśnienie, wprowadzić strzykawką gazoszczelną 6,5 ml eteru dimetylowego wg punktu 5.1. Następnie przez igłę umieszczoną w korku wyrównać ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego. Otrzymana w ten sposób gazowa mieszanina wzorcowa podstawowa eteru dimetylowego odpowiada stężeniu związku $50\ 000\ \text{mg/m}^3$.

Mieszanina wzorcowa podstawowa eteru dimetylowego przechowywana w temperaturze pokojowej i szczelnie zamknięta zachowuje trwałość przez 24 h.

5.4. Mieszaniny wzorcowe robocze eteru dimetylowego

Do sześciu pipet gazowych wg punktu 6.4., w których wytworzono podciśnienie, wprowadzić strzykawką gazoszczelną przez korki z kauczuku silikonowego, w mililitrach: 0,5; 1; 3; 5; 7 i 10 podstawowej mieszaniny wzorcowej eteru dimetylowego wg punktu 5.3. Zawartości eteru dimetylowego w tak przygotowanych pipetach odpowiadają stężeniom: 100; 200; 600; 1000; 1400 i $2000\ \text{mg/m}^3$ przy pobieraniu próbek powietrza wg punktu 8. i wykonania oznaczenia wg punktu 11.

Mieszaniny wzorcowe przygotowane wg punktu 5.4. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział eteru dimetylowego od innych, występujących jednocześnie w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną (5%-Phenyl)-methylsilicone, o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu $1,8\ \mu\text{m}$.

6.3. Strzykawki

Stosować gazoszczelne strzykawki szklane z igłami, o pojemności: 10 ml oraz 50 i 100 μl .

6.4. Pipety

Stosować pipety szklane o pojemności 250 ml z doszlifowanymi korkami. W bocznej ścianie pipety winien znajdować się otwór o średnicy około 10 mm, zamknięty uszczelką z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową i nakrętką, co umożliwi pobieranie zawartości strzykawką gazoszczelną bez otwierania pipety.

6.5. Pompa

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

6.6. Worki do pobierania próbek

Stosować worki z tworzyw sztucznych typu Tedlar[®] o objętości $1 \div 10\ \text{l}$.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002 /Az1:2004. W miejscu pobierania próbki otworzyć zawór wlotowy worka wg punktu 6.6. i połączyć z pompą wg punktu 6.5. (do króćca wylotowego). Następnie pobrać ilość badanego powietrza odpowiednią do objętości używanego worka i worek zamknąć za pomocą zaworu odcinającego. Pobrane próbki przechowywane w temperaturze pokojowej zachowują wprawdzie trwałość do 2 dni, niemniej zaleca się wykonanie analiz najpóźniej następnego dnia po pobraniu.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział eteru dimetylowego od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej wg punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
35 °C (1,8 min) – przyrost 40 °C/min → 80 °C (1 min)
- temperatura dozownika 150 °C
- temperatura detektora 180 °C
- strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 4 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego 26 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min.

Nową kolumnę należy kondycjonować w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 200 °C do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 50 µl mieszanin wzorcowych roboczych wg punktu 5.4. i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 8. Wykonać co najmniej dwa oznaczenia danej mieszaniny wzorcowej, odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego wzorca. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Następnie sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość eteru dimetylowego w miligramach na metr sześcienny, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczania

Z worka Tedlar[®] pobrać strzykawką gazoszczelną 50 µl mieszaniny i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 8. Oznaczanie z każdej pobranej próbki powietrza wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć wartość średnią. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. W przypadku uzyskania wartości stężenia eteru dimetylowego w próbce nie mieszczącej się w zakresie krzywej wzorcowej, należy pobrać strzykawką gazoszczelną mniejszą objętość próbki i tak postępować jak podano wcześniej.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie eteru dimetylowego (X) w badanym powietrzu odczytane z krzywej wzorcowej odpowiada zawartości eteru dimetylowego w próbce, w miligramach na metr sześcienny.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP 5890 seria II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną (30 m · 0,53 mm) wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną HP-5 (5%-Phenyl)-methylsilicone (grubość filmu 1,8 μm).

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 100 ÷ 2000 mg/m^3
- granica wykrywalności, x_{gw} : 1,89 mg/ml
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 6,29 mg/ml
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,9994
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,44
- całkowita niepewność metody: 12,88.

BARBARA ROMANOWICZ

Dimethyl ether – determination method

Abstract

This method is based on the collection of diethyl ether in Tedlar[®] air bags and a direct gas chromatographic analysis of the air in the collecting bag using a flame ionization detector (GC-FID).

The determination limit of the method is 100 mg/m^3 .