



2-Metoksypropan-1-ol

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej¹

2-Methoxypropan-1-ol

Determination in workplace air with gas chromatography

mgr JAKUB SMUGA

e-mail: jakub.smuga@imp.lodz.pl

mgr inż. ANNA PISARSKA

dr MAŁGORZATA KUCHARSKA

<https://orcid.org/0000-0001-6885-123x>

dr WIKTOR WESOŁOWSKI

<https://orcid.org/0000-0003-4047-0798>

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi
Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS 1589-47-5

Streszczenie

2-Metoksypropan-1-ol (2M1P) jest bezbarwną, palną cieczą o działaniu drażniącym. Jest to I-rzędowy alkohol powstający jako produkt uboczny przy produkcji eteru monometylowego glikolu propylenowego (1-metoksypropan-2-olu). W związku z tym narażenie na 2M1P zawsze wiąże się z narażeniem na 1-metoksypropan-2-ol, który jest stosowany jako rozpuszczalnik farb, lakierów, barwników itp. oraz jako składnik preparatów czyszczących i półprodukt do syntezy chemicznej. W środowisku pracy pracownicy mogą być narażeni na działanie 2-metoksypropan-1-olu drogą inhalacyjną i dermalną. Celem prac badawczych było opracowanie i walidacja metody oznaczania 2-metoksypropan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy. Opracowana metoda oznaczania 2M1P polega na adsorpcji par tej substancji na węglu z łupin orzecha kokosowego, ekstrakcji przy użyciu roztworu metanolu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS), wyposażony w polarną kolumnę kapilarną ZB-WAXplus (o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm). Opracowana metoda jest liniowa w zakresie stężeń 10,0 ÷ 400,0 µg/ml, co odpowiada zakresowi 1,0 ÷ 40,0 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 10 l. Opracowana metoda analityczna umożliwi oznaczanie 2-metoksypropan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy w obecności substancji współwystępujących. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością i spełnia wymagania normy PN-EN 482 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania 2-metoksypropan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: 2-metoksypropan-1-ol, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr II.PB.02 pt. „Opracowanie metod oznaczania 12 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego”.
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

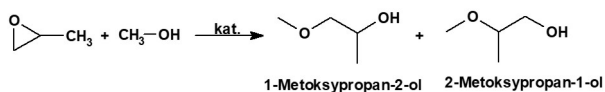
Abstract

2-Methoxypropan-1-ol (2M1P) is a colorless, flammable liquid with an irritating effect. It is a primary alcohol formed as a by-product in the production of propylene glycol monomethyl ether (1-methoxypropan-2-ol). Therefore, exposure to this substance is inextricably connected with exposure to 1-methoxypropan-2-ol which is used as a solvent for paints, varnishes, dyes, etc., and as a component of cleaning preparations and an intermediate for chemical synthesis. In working environment, workers may be exposed to the action of 2-methoxypropan-1-ol by inhalation and dermal route. The aim of this study was to develop and validate a method for determining 2-methoxypropan-1-ol in workplace air. The developed method of 2M1P determination consists in adsorption of vapors of this substance on coconut shell charcoal, extraction with a solution of methanol in carbon disulfide and chromatographic analysis of the obtained solution. The study was performed with gas chromatograph coupled with mass spectrometer (GC-MS), equipped with a polar ZB WAXplus capillary column (length 60 m, diameter 0.25 mm and the film thickness of the stationary phase 0.5 μm). The developed method is linear in the concentration range of 10.0-400.0 $\mu\text{g/ml}$, which corresponds to the range of 1.0-40.0 mg/m^3 for a 10-L air sample. The analytical method described in this paper makes it possible to determine 2-methoxypropan-1-ol in workplace air in the presence of comorbid substances. This method is precise, accurate and it meets the criteria for procedure for determining chemical agents listed in Standard No. PN-EN 482. The developed method of determination of 2-methoxypropan-1-ol in workplace air has been recorded as an analytical procedure (see Appendix). This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: 2-methoxypropan-1-ol, analytical method, air at workplaces, gas chromatographic method with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE

2-Metoksypropan-1-ol (2M1P) jest bezbarwną, palną cieczą o działaniu drażniącym (Hartwig, MAK 2019; PubChem 2021). Jest to I-rzędowy alkohol powstający jako produkt uboczny przy produkcji eteru monometylowego glikolu propylenowego (PGME, 1-metoksypropan-2-ol, 1M2P), przy czym zawartość 2-metoksypropan-1-olu w PGME nie przekracza 5% (Environment Canada 2009). Reakcję powstawania 2M1P przedstawia zapis:



Występowanie 2-metoksypropan-1-olu w środowisku pracy wiąże się z narażeniem na PGME, który jest stosowany jako rozpuszczalnik farb, lakierów, barwników itp. oraz jako składnik preparatów czyszczących i półprodukt do syntezy chemicznej. Największe ryzyko narażenia na 2M1P może wystąpić w przemyśle farbiarskim i jest związane z czyszczeniem aparatury przemysłowej do farbowania (Environment Canada 2009; Starek-Świechowicz, Starek 2015).

W środowisku pracy pracownicy mogą być narażeni na działanie 2-metoksypropan-1-olu drogą inhalacyjną i dermalną. W piśmiennictwie nie znaleziono badań epidemiologicznych dotyczących skutków zdrowotnych narażenia na 2-metoksypropan-1-ol u ludzi, ale skutki działania 2M1P obserwowano u zwierząt doświadczalnych (szczurów i królików). Po narażeniu inhalacyjnym stwierdzono działanie teratogenne tej substancji. W badaniach tych odnotowano zwiększenie liczby wad wrodzonych u potomstwa matek narażonych, zwiększenie częstości resorpcji, a także zależne od stężenia 2M1P zmniejszenie masy ciała ciężarnych samic. Zmiany te były szczególnie widoczne w badaniach na królikach (BASF AG 1985; 1986; Hellwig i in. 1994).

2-Metoksypropan-1-ol znajduje się w wykazie zharmonizowanej klasyfikacji i oznakowania substancji stwarzających zagrożenie w załączniku VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz

zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 z dnia 31.12.2008 r. (Rozporządzenie WE nr 1272/2008). Ze względu na zagrożenie dla zdrowia 2M1P jest zaklasyfikowany do następujących klas i kategorii zagrożenia:

- Flam. Liq. 3 – łatwopalna ciecz i pary, kategoria zagrożenia 3, z przypisanym zwrotem H226 „Łatwopalna ciecz i pary”;
- Skin Irrit. 2 – działanie drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 2, z przypisanym zwrotem H315 „Działa drażniąco na skórę”;
- Eye Dam. 1 – poważne uszkodzenie oczu, z przypisanym zwrotem H318 „Powoduje poważne uszkodzenie oczu”;
- STOT SE 3 – działanie toksyczne na narządy docelowe w następstwie jednorazowego narażenia, kategoria zagrożenia 3, z przypisanym zwrotem H335 „Może powodować podrażnienie dróg oddechowych”;
- Repr. 1B – działanie szkodliwe na rozrodczość, kategoria zagrożenia 1B, z przypisanym zwrotem H360D „Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki”.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla 2-metoksypropan-1-olu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 20 mg/m^3 , zaś ze względu na działanie drażniące zaproponowano wartość chwilową, NDSCh wynoszącą 40 mg/m^3 oraz oznakowanie substancji literą „I” (substancja o działaniu drażniącym), (Kilanowicz-Sapota i in. 2021).

Celem prac badawczych było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania 2-metoksypropan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej pomiary stężeń tego związku, a następnie dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Założenia opracowanej metody

2-Metoksypropan-1-ol (2M1P) występuje w środowisku pracy w obecności 1-metoksypropan-2-olu, co wskazuje na konieczność opracowania metody umożliwiającej równoczesne oznaczanie obu substancji. W dostępnej literaturze opisano metodę oznaczania PGME (1-metoksypropan-2-olu, 1M2P) polegającą na adsorpcji par tego związku na węglu aktywnym, desorpcji 2-procentowym roztworem metanolu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), (Gawęda 2001). Jednak oznaczalność metody, wynosząca 46 mg/m^3 , jest niewystarczająca, aby zastosować ją bezpośrednio do oznaczania 2M1P, dla którego proponowana wartość NDS wynosi 20 mg/m^3 . Dostępna jest również metoda OSHA (Elskamp 1993), opisująca równoczesne oznaczanie eterów i octanów monometylowych glikolu

propylenowego (1M2P, 2M1P, 1M2PA, 2M1PA), w której próbki powietrza pobiera się przy użyciu rurek sorpcyjnych wypełnionych węglem z orzecha kokosowego, a następnie poddaje desorpcji 5-procentowym roztworem metanolu w dichlorometanie i analizie metodą GC-FID.

Bazując na ww. metodach, opracowano metodę oznaczania 2M1P umożliwiającą równoczesne oznaczanie badanej substancji w obecności 1-metoksypropan-2-olu (1M2P), octanu 1-metoksypropan-2-olu (1M2PA) i 2-etoksyetanolu na poziomie zgodnym z proponowaną wartością NDS.

Aparatura

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N ze spektrometrem mas 5973 (MSD) oraz dozownikiem typu podział/ bez podziału (*split/splitless*). Zastosowano polarną kolumnę kapilarną ZB-WAXplus o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej

0,5 μm . Program komputerowy aparatu umożliwia automatyczne sterowanie chromatografem i spektrometrem oraz opracowywanie wyników pomiarów z wykorzystaniem wzorcowej biblioteki widm masowych NIST2011 z suplementem z 2013.

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Pocket Pump (SKC, USA). Do odważania wzorców stosowano wagę analityczną firmy Sartorius.

Odczynniki i materiały

Do badań stosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.: 2-metoksypropan-1-ol (firmy

AmBeed) i rozpuszczalniki do GC (metanol firmy J.T. Baker, disiarczki węgla firmy Merck). W badaniach wykorzystano ponadto węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego (Merck), a także szkło miarowe klasy A, strzykawki szklane, naczynka kapslowane do automatycznego podajnika próbek o pojemności 2 ml.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej

Warunki rozdzielania chromatograficznego dobierano tak, aby uzyskać pik 2-metoksypropan-1-olu (2M1P) oddzielony od substancji współwystępujących oraz od pików rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na polarnej kolumnie ZB-WAXplus w następujących warunkach pracy aparatury:

Parametry pracy kolumny ZB-WAXplus:

- a) temperatura programowana:
- czas izotermy początkowej 1 min
 - temperatura izotermy początkowej 30 °C
 - I szybkość przyrostu temperatury 5 °C/min
 - izoterma pośrednia 100 °C
 - czas izotermy pośredniej 1 min
 - II szybkość przyrostu temperatury 10 °C/min
 - izoterma końcowa 200 °C
 - czas izotermy końcowej 12 min
- b) ciśnienie:
- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 24 cm/s
 - gaz nośny hel.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 μl
- temperatura 200 °C

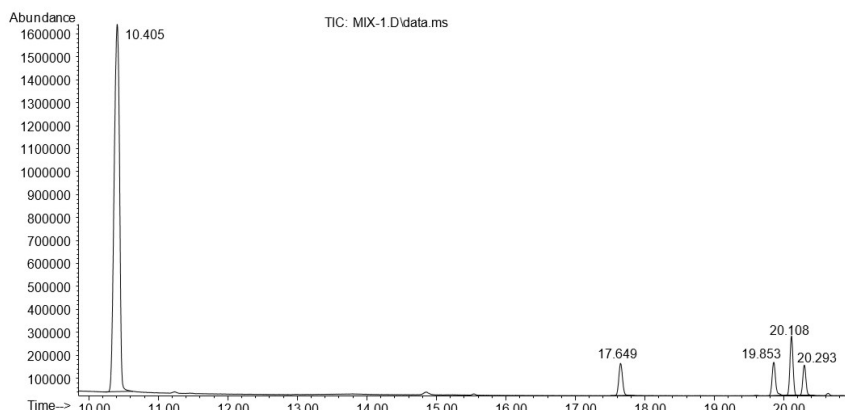
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 900 μl .

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 scan
- rejestrowane masy 10 ÷ 250 Th
- napięcie powielacza jonów w trybie „autotune”

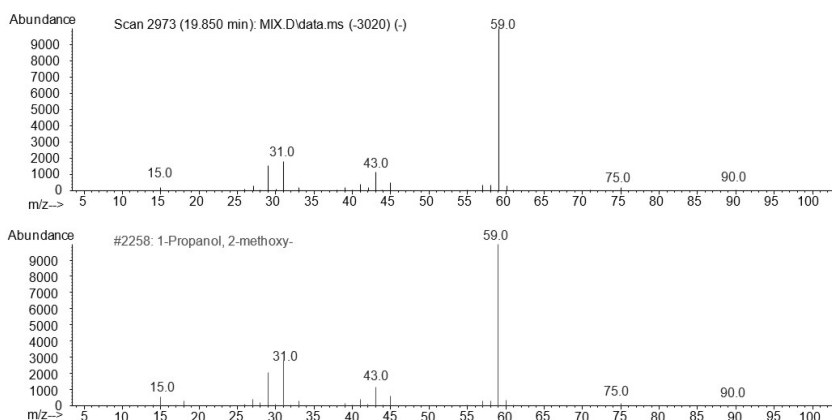
Chromatogram roztworu wzorcowego 2-metoksypropan-1-olu w obecności substancji współwystępujących przedstawiono na rycinie 1, natomiast widmo mas badanego związku wraz z potwierdzeniem z biblioteki widm masowych NIST2011 przedstawiono na rycinie 2.

Zaproponowana metodyka z zastosowaniem GC-MS jest specyficzna dla 2-metoksypropan-1-olu wobec: 1-metoksypropan-2-olu; octanu 1-metoksypropan-2-olu; 2-etoksyetanolu, metanolu i disiarczku węgla (ryc. 1). Dodatkowo zastosowanie spektrometru mas umożliwia identyfikację substancji na podstawie charakterystycznego widma mas (ryc. 2) w mieszaninie innych substancji.



Rycina 1. Chromatogram roztworu wzorcowego, gdzie pik o czasie retencji t_R : 10,405 min – metanol; 17,649 min – 1-metoksypropan-2-ol; 19,853 min – 2-metoksypropan-1-ol; 20,108 min – octan 1-metoksypropan-2-olu; 20,293 min – 2-etoksyetanol

Figure 1. Chromatogram of standard solution, where peak retention time t_R : 10,405 min – methanol; 17.649 min – 1-metoxypropan-2-ol; 19.853 min – 2-metoxypropan-1-ol; 20.108 min – 1-metoxypropan-2-ol acetate; 20.293 min – 2-etoxyethanol



Rycina 2. Widmo mas pik u t_R 19,85 min (u góry rysunku) oraz widmo z wzorcowej biblioteki mas dla 2-metoksypropan-1-olu (u dołu)

Figure 2. Mass spectrum of peak of t_R 19.85 min (at the top of the figure) and spectrum from reference mass library for 2-metoxypropan-1-ol (at the bottom)

Oznaczanie 2-metoksypropan-1-olu można wykonać także metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID), (ryc. 3). W tym wypadku zastosowano podobną kolumnę, jak w przypadku opisanej metody GC-MS, czyli polarną kolumnę ZB-WAX (60 m × 0,32 mm × 0,5 μm). Przykładowe parametry pracy chromatografu i detektora podano poniżej:

Parametry pracy kolumny ZB-WAX:

a) temperatura programowana

- czas izotermi początkowej 1 min
- temperatura izotermi początkowej 50 °C
- szybkość przyrostu temperatury 20°C/min
- izoterma końcowa 180 °C
- czas izotermi końcowej 1,5 min

b) ciśnienie

- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 20 cm/s
- gaz nośny hel.

Parametry dozownika typu S/SL:

- objętość dozowanej próby 1 μl
- temperatura 200 °C
- podział próbki (*split*) 10: 1
- pojemność dozownika 900 μl.

Parametry detektora FID:

- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 250 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 15 ml/min.

W przypadku zastosowania detektora FID do oznaczania 2M1P należy pamiętać o sprawdzeniu, czy w badanym powietrzu nie występują inne związki organiczne o takich samych czasach retencji jak 2-metoksypropan-1-ol (ryc. 3).

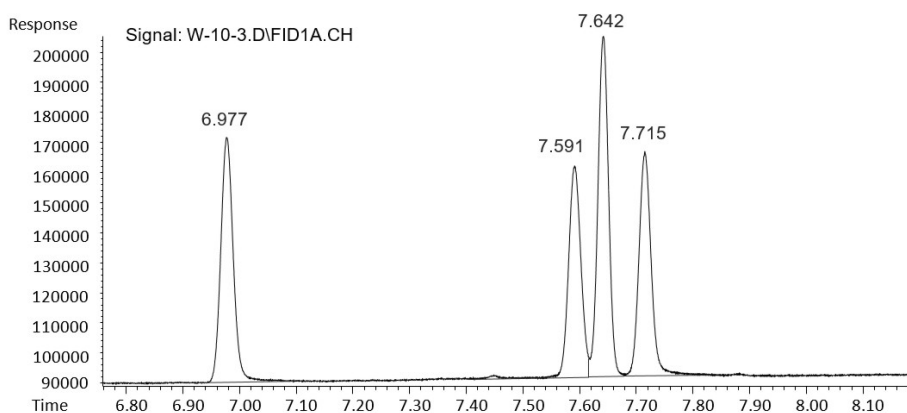
Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza pobierano na rurki sorpcyjne wypełnione węglem aktywnym z łupin orzecha kokosowego, analogicznie jak w opisywanych wyżej metodach oznaczania 1M2P (Elskamp 1993; Gawęda 2001). W celu określenia współczynnika desorpcji badaną substancję naniesiono na węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego (Coconut Shell Charcoal) i eluowano kilkoma rodzajami rozpuszczalników (disiarczek węgla, metanol, dichlorometan).

Najlepsze wyniki otrzymano przy desorpcji 2M1P z zastosowaniem 2-procentowego metanolu w disiarczku węgla (ryc. 4) z węgla aktywnego z łupin orzecha kokosowego i taki układ pomiarowy zastosowano w dalszych badaniach. Wyniki badań desorpcji na trzech poziomach stężeń (20,0; 100,0 i 200,0 $\mu\text{g/ml}$) przedstawiono w tabeli 1. Wyniki te potwierdzają, że zastosowany układ pochłaniania na węglu z łupin orzecha kokosowego i desorpcja przy użyciu 2-procentowego metanolu w disiarczku węgla zapewnia dobry odzysk pochłoniętego 2M1P. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 0,907.

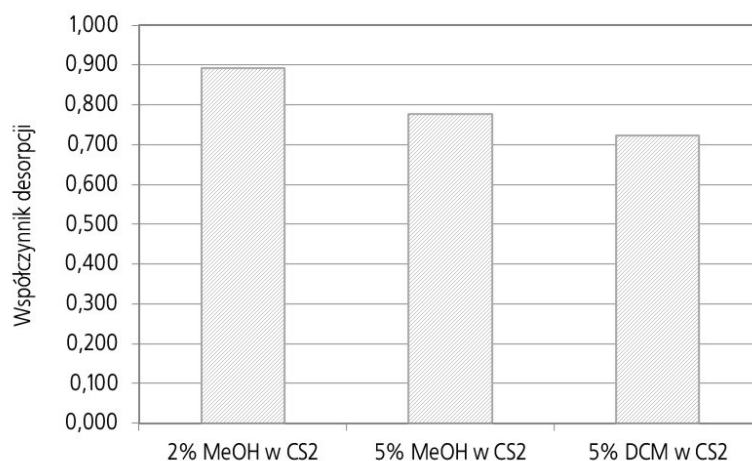
W kolejnym etapie badania wyznaczono maksymalną objętość próbki powietrza, jaką można pobrać bez straty analitu. W tym celu przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg węgla aktywnego z łupin orzecha kokosowego, na które naniesiono (do I warstwy) 200,0 μg 2M1P, przepuszczono znane objętości powietrza. Oznaczano zawartość 2M1P w I warstwie sorbentu i obliczano współczynnik desorpcji 2M1P po przepuszczeniu powietrza. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2.

W omawianej metodyce analitycznej z zastosowaniem podanego sprzętu pomiarowego i założonego zakresu oznaczania ilościowego proponuje się pobieranie 10 l powietrza do badań. Wydajność desorpcji wynosi w takim przypadku 96%. Zwiększenie objętości powietrza do 20 l nadal nie powoduje wymywania substancji z sorbentu, jednak pobranie 50 l próbki powietrza powoduje już ponad 5-procentowe straty analitu. W związku z powyższym w przypadku spodziewanych niskich stężeń 2M1P można zwiększyć zalecaną objętość pobieranego powietrza co najwyżej dwukrotnie. Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z normą PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 dotyczącą zasad pobierania próbek powietrza w środowisku pracy.



Rycina 3. Chromatogram (GC-FID) roztworu wzorcowego, gdzie pik o czasie retencji t_R : 6,977 min – 1-metoksypropan-2-ol; 7,591 min – 2-metoksypropan-1-ol; 7,642 min – octan 1-metoksypropan-2-olu; 7,715 min – 2-etoksyetanol

Figure 3. Chromatogram (GC-FID) of standard solution, where peak retention time t_R : 6,977 min – 1-metoxypyropan-2-ol; 7,591 min – 2-metoxypyropan-1-ol; 7,642 min – 1-metoxypyropan-2-ol acetate; 7,715 min – 2-etoxyethanol



Rycina 4. Zestawienie współczynników desorpcji 2-metoksypropan-1-olu dla różnych rozpuszczalników

Figure 4. Summary of 2-methoxypropan-1-ol desorption coefficients for various solvents

Tabela 1. Wyznaczanie współczynnika desorpcji 2-metoksypropan-1-olu z węgla z zastosowaniem 2-procentowego roztworu metanolu w disiarczku węgla

Table 1. Determination of coefficient of 2-methoxypropan-1-ol desorption from carbon with a 2% solution of methanol in carbon disulfide

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików 2M1P w roztworach o następującej zawartości w próbce, µg			Średnia
	20	100	200	
Roztwory po desorpcji				
I	89 984	544 334	1 144 231	
II	90 741	539 766	1 143 577	
III	88 867	542 733	1 141 791	
Średnia	89 864	542 278	1 143 200	
Odchylenie standardowe, SD	943	2 318	1 263	
Współczynnik zmienności, CV	1,05%	0,43%	0,11%	0,53%
Roztwory porównawcze				
I	96 942	597 646	1 264 745	
II	97 837	603 297	1 272 339	
III	98 957	605 405	1 265 111	
Średnia	97 912	602 116	1 267 398	
Odchylenie standardowe, SD	1 009	4 012	4 283	
Współczynnik zmienności, CV	1,03%	0,67%	0,34%	0,68%
Współczynnik desorpcji	0,918	0,901	0,902	0,907

Tabela 2. Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego 2-metoksypropan-1-olu z sorbentu

Table 2. Influence of the volume of the permeated air on the elution of the absorbed 2-methoxypropan-1-ol from the sorbent

Badane parametry / Numer serii (200 µg 2M1P/próbkę)	Pole powierzchni pików 2-metoksypropan-1-olu po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l				
	0	5	10	20	50
I	985 143	941 632	933 880	950 938	921 011
II	988 688	944 054	949 847	973 571	932 471
III	989 361	945 281	952 493	979 323	935 098
IV	980 491	918 243	938 849	974 985	921 701
V	982 387	938 976	953 509	999 667	930 091
VI	979 079	947 174	954 951	994 373	930 522
Średnia	984 191	939 227	947 255	978 809	928 482
Standardowe odchylenie, SD	4 265	10 670	8 741	17 300	5 801
Współczynnik zmienności, CV	0,43%	1,14%	0,92%	1,77%	0,62%
Wydajność desorpcji	100,0%	95,4%	96,2%	99,5%	94,3%

Badanie zakresu stosowania, liniowości i precyzji metody analitycznej

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482 opracowywana metoda powinna obejmować zakres stężeń co najmniej $1/10 \div 2$ NDS. Przy założeniach pobierania próbki powietrza o objętości 10 l i desorpcji prz użyciu 1 ml rozpuszczalnika, a także biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS wynosi 20 mg/m^3 , zakres oznaczanych stężeń powinien wynosić $20,0 \div 400,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$. Opisane wyżej warunki oznaczenia chromatograficznego umożliwiły przyjęcie dolnej granicy oznaczania ilościowego na poziomie $1/20$ NDS, czyli najniższe stężenie oznaczanego wzorca wyniosło $10,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$. W ten sposób wzorce o stężeniach w zakresie $10,0 \div 400,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$ umożliwiają objęcie pełnego zakresu badanych w powietrzu stężeń ($1/20 \div 2$ NDS). W celu uzyskania krzywych wzorcowych sporządzono osiem roztworów 2-metok-

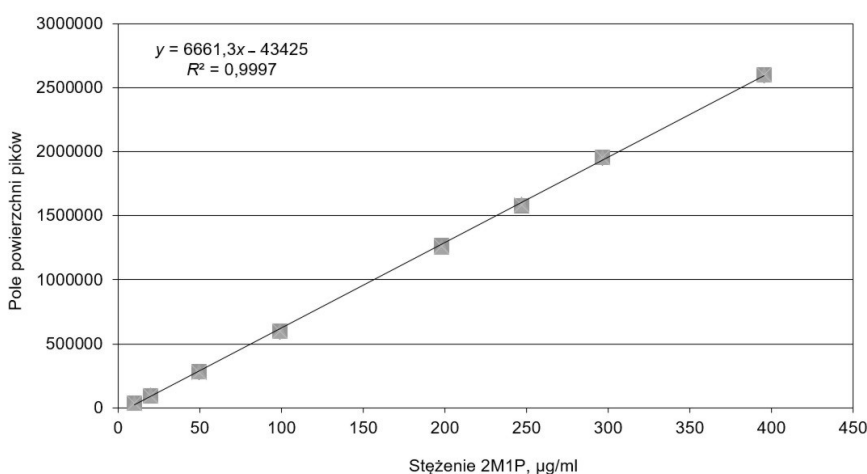
sypropan-1-olu w 2-procentowym roztworze metanolu w disiarczku węgla. Stężenie 2M1P w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 10,0; 20,0; 50,0; 100,0; 200,0; 250,0; 300,0 i 400,0 $\mu\text{g/ml}$, co przy ww. założeniach odpowiada stężeniom w powietrzu w zakresie $1,0 \div 40,0 \text{ mg/m}^3$.

Wykonano trzy serie roztworów wzorcowych, które poddano analizie chromatograficznej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3 i na rycinie 5.

Z uzyskanych danych (tab. 3, ryc. 5) wynika, że w badanym zakresie stężeń wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia 2M1P mają charakter liniowy. Współczynnik zmienności 0,522% świadczy o dobrej powtarzalności. Dolna granica badanego zakresu stężeń wynosi $10,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$, co przy wyżej opisanych założeniach pobierania próbek i desorpcji odpowiada stężeniu 2M1P w powietrzu $1,0 \text{ mg/m}^3$, czyli $1/20$ proponowanej wartości NDS.

Tabela 3. Badanie liniowości metody oznaczania 2-metoksypropan-1-olu
Table 3. Linearity testing of the 2-metoxyprom-1-ol determination method

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików 2M1P w roztworach o stężeniu, $\mu\text{g/ml}$							
	10	20	50	100	200	250	300	400
I	40 318	96 470	277 510	594 737	1 258 588	1 575 199	1 953 213	2 596 557
II	40 792	97 361	280 705	600 360	1 266 145	1 581 042	1 957 130	2 598 379
III	40 698	98 475	282 241	602 458	1 258 952	1 588 017	1 959 695	2 601 211
Średnia	40 602	97 436	280 152	599 185	1 261 228	1 581 419	1 956 679	2 598 716
Odchylenie standardowe, SD	251	1 005	2 414	3 993	4 262	6 417	3 265	2 345
Współczynnik kalibracji	4 105	4 925	5 665	6 058	6 376	6 395	6 594	6 568
Współczynnik zmienności, CV	0,62%	1,03%	0,86%	0,67%	0,34%	0,41%	0,17%	0,09%
Średni współczynnik kalibracji	5 836							
Średnie odchylenie standardowe, SD	2 994							
Średni współczynnik zmienności, CV	0,522%							



Rycina 5. Krzywa kalibracyjna 2-metoksypropan-1-olu w zakresie $10,0 \div 400,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$
Figure 5. 2-Metoxyprom-1-ol calibration curve in the range $10,0-400,0 \text{ }\mu\text{g/ml}$

W celu oceny precyzji oznaczeń przygotowano po sześć roztworów wzorcowych 2M1P w 2-procentowym metanolu w disiarczku węgla na trzech poziomach stężeń: 20,0; 100,0 i 200,0 µg/ml. Współczynniki zmienności dla każdego z poziomów stężeń wynosiły odpowiednio: 1,24; 0,86 i 0,33%, zaś średnia precyzja zakresu pomiarowego – 0,81%. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Badanie trwałości próbek i roztworów

Trwałość próbek w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: do

rurek wypełnionych węglem aktywnym z łupin orzecha kokosowego w ilości: I warstwa 100 mg i II warstwa 50 mg nanoszono (do I warstwy) roztwór 2M1P, tak aby jego zawartość w rurce wynosiła 200,0 µg. Rurki umieszczano w lodówce (temp. około +4 °C).

Dodatkowo zbadano trwałość roztworu wzorcowego podstawowego (o stężeniu 10 mg/ml) przechowywanego w zamrażarce (temp. –18 °C). W tym celu w określonych odstępach czasu przygotowywano roztwory o stężeniu 200,0 µg/ml, rozcieńczając odpowiednio roztwór z zamrażarki. Wyniki badań zestawiono w tabelach 5 i 6.

Tabela 4. Wyniki badania precyzji metody oznaczania 2-metoksypropan-1-olu

Table 4. Results of the studies on the precision of the method for determining 2-metoxipropan-1-ol

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików 2M1P w roztworach o stężeniu, µg/ml		
	20	100	200
I	89 984	544 334	1 145 100
II	90 741	539 766	1 136 079
III	88 867	542 733	1 144 231
IV	91 092	552 047	1 143 577
V	88 227	541 424	1 141 791
VI	90 392	539 388	1 147 029
Średnia	89 884	543 282	1 142 968
Odchylenie standardowe, SD	1 117	4 674	3 791
Współczynnik zmienności, CV	1,24%	0,86%	0,33%
Średnia precyzja, średni współczynnik zmienności dla zakresu pomiarowego	0,81%		

Tabela 5. Badanie trwałości próbek 2-metoksypropan-1-olu przechowywanych w lodówce (+4 °C)

Table 5. Stability testing of 2-metoxipropan-1-ol samples stored in a refrigerator (+4 °C)

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików 2M1P, w kolejnych dniach przechowywania							
	0	1	2	3	7	14	25	
200,0 µg 2M1P	I	1 214 022	1 201 269	1 238 735	1 136 885	1 155 689	1 061 904	1 117 975
nanoszone na sorbent	II	1 214 667	1 188 579	1 225 301	1 139 625	1 099 229	1 132 528	1 139 188
	III	1 213 625	1 197 990	1 232 710	1 140 607	1 099 009	1 070 898	1 120 614
Średnia		1 214 105	1 195 946	1 232 249	1 139 039	1 117 975	1 088 443	1 125 926
Standardowe odchylenie, SD		526	6 587	6 729	1 929	32 661	38 443	11 561
Współczynnik zmienności, CV		0,04%	0,55%	0,55%	0,17%	2,92%	3,53%	1,03%
Roztwór porównawczy	I	1 215 777	1 217 933	1 205 512	1 106 689	1 168 085	1 253 906	1 331 366
2M1P 200,0 µg/ml	II	1 213 145	1 227 437	1 205 242	1 094 276	1 183 746	1 269 522	1 375 998
	III	1 208 698	1 217 644	1 203 114	1 105 592	1 169 672	1 254 946	1 391 186
Średnia		1 212 540	1 221 005	1 204 623	1 102 186	1 173 834	1 259 458	1 366 183
Standardowe odchylenie, SD		3 578	5 572	1 313	6 872	8 621	8 731	31 094
Współczynnik zmienności, CV		0,30%	0,46%	0,11%	0,62%	0,73%	0,69%	2,28%
Odzysk		100,1%	97,9%	102,3%	103,3%	95,2%	86,4%	82,4%

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5, pobrane próbki powietrza można przechowywać w lodówce do 7 dni. Dalsze przechowywanie próbek powoduje ponad 10-procentowe straty analitu.

Przechowywany w zamrażarce roztwór wzorcowy podstawowy o stężeniu 10 mg/ml pozostaje trwały nawet do 25 dni (tab. 6).

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji 2-metoksypropan-1-olu dla ślepych prób. Wyniki badań zebrano w tabeli 7.

Tabela 6. Badanie trwałości roztworu wzorcowego podstawowego 2-metoksypropan-1-olu o stężeniu 10 mg/ml przechowywanego w zamrażarce (-18 °C)

Table 6. Stability testing of the standard solution of 2-methoxypropan-1-ol at a concentration of 10 mg/ml stored in a freezer (-18 °C)

Badane parametry / Numer serii	Pole powierzchni pików 2M1P, w kolejnych dniach przechowywania						
	0	1	2	3	7	14	25
Roztwór badany 2M1P I	1 339 054	1 326 591	1 351 741	1 246 238	1 412 502	1 366 198	1 376 176
200,0 µg/ml II	1 340 240	1 321 571	1 365 944	1 255 474	1 368 526	1 376 745	1 374 023
wykonany z RWP III	1 343 887	1 338 382	1 367 164	1 264 350	1 397 836	1 385 585	1 381 080
Średnia	1 341 060	1 328 848	1 361 616	1 255 354	1 392 954	1 376 176	1 377 093
Standardowe odchylenie, SD	2 519	8 629	8 574	9 056	22 390	9 706	3 617
Współczynnik zmienności, CV	0,19%	0,65%	0,63%	0,72%	1,61%	0,71%	0,26%
Roztwór porównawczy I	1 311 814	1 331 748	1 318 071	1 231 552	1 297 357	1 416 528	1 399 596
2M1P 200,0 µg/ml II	1 334 766	1 357 605	1 342 443	1 240 809	1 346 499	1 422 434	1 407 629
III	1 336 605	1 349 639	1 331 913	1 228 561	1 309 585	1 419 623	1 419 529
Średnia	1 327 728	1 346 331	1 330 809	1 233 641	1 317 813	1 419 529	1 408 918
Standardowe odchylenie, SD	13 813	13 242	12 224	6 386	25 584	2 954	10 028
Współczynnik zmienności, CV	1,04%	0,98%	0,92%	0,52%	1,94%	0,21%	0,71%
Odzysk	101,0%	98,7%	102,3%	101,8%	105,7%	96,9%	97,7%

Tabela 7. Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności 2-metoksypropan-1-olu

Table 7. Determination of the detection and quantification limit of 2-methoxypropan-1-ol

Wyznaczone parametry	Wartość sygnału prób ślepych (pola powierzchni pików), (n = 10)
Średnie pole powierzchni piku	1069
Odchylenie standardowe	114
Współczynnik zmienności, %	10,62
Współczynnik kierunkowy prostej wzorcowej	6661
Granica wykrywalności, µg/ml	0,051
Granica oznaczalności, µg/ml	0,170

Badanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobeckiego* (2004) i normie PN-EN 482. Obliczenia przeprowadzono na podstawie pomiaru sygnałów tła o czasie retencji badanej substancji. Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności wynoszą odpowiednio: 0,051 i 0,170 $\mu\text{g/ml}$.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej

PN-EN 482. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy 10,0 ÷ 400,0 $\mu\text{g/ml}$
(1,0 ÷ 40,0 mg/m^3
dla próbki
powietrza 10 l)
- granica wykrywalności 0,051 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności 0,170 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji $r = 0,9998$
- niepewność rozszerzona
metody 19,4%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania 2-metoksypropan-1-olu (2M1P) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas lub detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia 2M1P w badanym zakresie stężeń (10,0 ÷ 40,0 $\mu\text{g/ml}$) mają charakter liniowy. Do pochłaniania par 2M1P z powietrza należy stosować węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego (Coconut Shell Charcoal) umieszczany w rurkach szklanych w ilości 100/50 mg. 2-Metoksypropan-1-ol desorbowany jest z węgla przy użyciu 2-procentowego roztworu metanolu w disiarczku węgla, a współczynnik desorpcji wynosi 0,907. Pobrane na proponowany sorbent próbki powietrza przechowywane w lodówce zachowują trwałość przez

7 dni. Metoda, w wersji przedstawionej w załączniku, umożliwi oznaczanie 2M1P w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 1,0 mg/m^3 , czyli 1/20 proponowanej wartości NDS.

Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla 2-metoksypropan-1-olu wobec: 1-metoksypropan-2-olu, octanu 1-metoksypropan-2-olu i 2-etoksyetanolu. Zastosowana do opracowania metody polarna kolumna ZB-WAXplus o długości 60 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm , umożliwi oddzielenie 2-metoksypropan-1-olu od rozpuszczalników, takich jak: metanol i disiarczek węgla. Analiza z zastosowaniem spektrometru mas zapewnia identyfikację badanej substancji w mieszaninie wieloskładnikowej.

PIŚMIENNICTWO

BASF AG (1985). Pränatale Toxizität: Untersuchungen mit 2-Methoxypropylacetat-1, 1-Methoxypropanol-2 und 2-Methoxypropanol-1 (vorläufige Auswertung, Zusammenfassung, Tabellen) (German), BASF Gewerbehygiene und Toxikologie, BASF AG, Ludwigshafen, unpublished report [cyt. za: *Hartwig*, MAK 2019].

BASF AG (1986). Prenatal toxicity investigation of 2-methoxypropylacetate-1 in rats and rabbits and 2methoxypropanol-1 in rats. BASF Department of Toxicology, BASF AG, Ludwigshafen, unpublished report [cyt. za: *Hartwig*, MAK 2019].

Dobecki M. (2004). Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wydanie trzecie poprawione. IMP, Łódź.

Elskamp C.J. (1993). OSHA Method No 99. Propylene glycol monomethyl ethers/acetates (1-methoxy-2-propanol (1M2P), 2-methoxy-1-propanol (2M1P), 1-methoxy-2-propyl acetate (1M2PA), 2methoxy-1-propyl acetate (2M1PA)). Organic Methods Evaluation Branch. OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah.

Environment Canada (2009). Proposed risk management approach for 1-propanol, 2-methoxy (2-methoxypropanol). Environment Canada, Health Canada.

Gawęda E. (2001). 1-Metoksypropan-2-ol – metoda oznaczania. *Podst. Metod. Ocen. Srod. Pr.* 4(30), 63–68.

Hartwig A., MAK Commission (2019). 2-Methoxypropanol-1 / 2-methoxypropan-1-ol. MAK Value Documentation. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Vol. 4, No 2, 437–450

Hellwig J., Klimisch H.J., Jäckh R. (1994). Prenatal toxicity of inhalation exposure to 2-methoxypropanol-1 in rabbits. *Fundam. Appl. Toxicol.* 23(4), 608–613.

Kilanowicz-Sapota A., Klimczak M., Skrzypińska-Gawrysiak M. (2021). 2-Metoksypropan-1-ol. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Metod. Ocen. Środ. Pr.* 2(108), 5–25.

PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

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

PubChem (2021). 2-Methoxy-1-propanol [dostęp: 30.09.2021; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Methoxy-1-propanol>].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin, zmienia-

jącego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 z dnia 31.12.2008 r. *Dz. Urz. WE L 353*, 1-1355, z późn. zm.

Starek-Świechowicz B., Starek A. (2015). Etery glikolu etylenowego i glikolu propylenowego – toksyczność reprodukcyjna i rozwojowa. *Med. Pr.* 66(5), 725–737.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 2-METOKSYPROPAN-1-OLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY Z ZASTOSOWANIEM CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń 2-metoksypropan-1-olu 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 oznaczenia nie mają one takich samych czasów retencji jak 2-metoksypropan-1-ol.

Najmniejsze stężenie 2-metoksypropan-1-olu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczenia opisaną metodą GC-MS lub GC-FID, wynosi 1,0 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 zatrzymaniu par 2-metoksypropan-1-olu na węglu aktywnym z łupin orzecha kokosowego, desorpcji 2-procentowym roztworem metanolu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy 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 powinny odbywać się z użyciem rękawic i odzieży ochronnej. 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. 2-Metoksypropan-1-ol

Stosować wg rozdziału 4.

5.2. Disiarczek węgla

Stosować wg rozdziału 4.

5.3. Metanol

Stosować wg rozdziału 4.

5.4. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny do chromatografu stosować hel lub azot, do detektora FID stosować wodór i powietrze.

5.5. Roztwór do elucji

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml dodać 2 ml metanolu wg punktu 5.3 i uzupełnić zawartość kolby do kreski disiarczkiem węgla wg punktu 5.2.

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy 2-metoksypropan-1-olu

Kolbę miarową o pojemności 2 ml wypełnić do połowy roztworem do elucji wg punktu 5.5, zważyć, używając wagi wg punktu 6.8, następnie dodać około 20 mg 2-metoksypropan-1-olu (21,3 µl wzorca), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski roztworem do elucji wg punktu 5.5. Obliczyć stężenie 2-metoksypropan-1-olu w roztworze podstawowym.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w zamrażarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 25 dni.

5.7. Roztwór wzorcowy pośredni

2-metoksypropan-1-olu

Kolbę miarową o pojemności 5 ml wypełnić do połowy roztworem do eluacji wg punktu 5.5, dodać 1000,0 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6, a następnie zawartość kolby uzupełnić do kreski roztworem do eluacji wg punktu 5.5. Uzyskany w ten sposób roztwór wzorcowy pośredni ma stężenie około 2000 μ g/ml (dokładne stężenie należy wyliczyć na podstawie stężenia roztworu wzorcowego podstawowego).

5.8. Roztwory wzorcowe robocze

2-metoksypropan-1-olu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do ośmiu kolb miarowych o pojemności 1 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7, w mikrolitrach: 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 125,0; 150,0; 200,0, następnie uzupełnić do kreski roztworem do eluacji wg punktu 5.5, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość 2-metoksypropan-1-olu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 10,0; 20,0; 50,0; 100,0; 200,0; 250,0; 300,0; 400,0, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $1,0 \div 40,0$ mg/m³.

Roztwory wg punktu 5.7 i 5.8 są nietrwałe i należy je przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.9. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny z orzecha kokosowego o uziarnieniu $0,5 \div 1$ 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 wg rozdziału 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas lub z detektorem FID

Stosować chromatograf gazowy ze spektrometrem mas, z programem akwizycji danych, programem do sterowania chromatografem i spektrometrem, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputerem. Dopuszcza się zastosowanie chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażonym w integrator elektroniczny lub komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby miarowe o pojemności: 1, 2, 5 i 100 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdzielenie 2-metoksypropan-1-olu od diarszczku węgla, metanolu oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. polarną kolumnę o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,5 μ m.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować szklane mikrostrzykawki z igłą do cieczy o pojemności: 10, 25, 50, 100, 250, 500 i 1000 μ l.

6.5. Naczynka

Stosować szczelnie zamykane naczynka o pojemności 1 ml.

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, o średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, polichlorku winylu.

6.8. Waga

Stosować wagę analityczną umożliwiającą ważenie z dokładnością do 0,0002 g.

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 o grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg sorbentu wg punktu 5.9, 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

Przy pobieraniu próbki powietrza należy stosować się do wymagań normy PN-Z-04008-7-2002. 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 (0,010 m³) badanego powietrza ze strumieniem objętości do 10 l/h i szczelnie zamknąć rurkę zatyczkami. Pobrane próbki, przechowywane w lodówce, zachowują trwałość do 7 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

Parametry pracy kolumny ZB-WAXplus:

- | | |
|---|-----------|
| a) temperatura programowana | |
| – czas izotermi początkowej | 1 min |
| – temperatura izotermi początkowej | 30 °C |
| – I szybkość przyrostu temperatury | 5 °C/min |
| – izoterma pośrednia | 100 °C |
| – czas izotermi pośredniej | 1 min |
| – II szybkość przyrostu temperatury | 10 °C/min |
| – izoterma końcowa | 200 °C |
| – czas izotermi końcowej | 12 min |
| b) ciśnienie | |
| – regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu | 24 cm/s |
| – gaz nośny | hel. |

Parametry dozownika typu S/SL:

- | | |
|-----------------------------------|---------|
| – objętość dozowanej próby | 1 µl |
| – temperatura | 200 °C |
| – podział próbki (<i>split</i>) | 20: 1 |
| – pojemność dozownika | 900 µl. |

Parametry detektora MSD:

- | | |
|--------------------------------------|-------------|
| – temperatura linii transferowej | 200 °C |
| – temperatura źródła jonów | 230 °C |
| – temperatura filtra kwadрупolowego | 150 °C |
| – rodzaj jonizacji | EI |
| – rejestrowane jony | dotatnie |
| – tryb pracy | scan |
| – rejestrowane masy | 10 ÷ 250 Th |
| – napięcie powielacza jonów w trybie | „autotune” |

Parametry detektora FID:

- | | |
|---|------------|
| – temperatura detektora | 250 °C |
| – strumień objętości wodoru | 30 ml/min |
| – strumień objętości powietrza | 250 ml/min |
| – strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) | 15 ml/min. |

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub automatycznym dozownikiem wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.8. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików wg 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 2-metoksypropan-1-olu wyrażoną w mg w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), a na osi rzędnych odpowiadające im powierzchnie pików wg 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 wg rozdziału 8 przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg rozdziału 7 do naczynek 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 roztworu do elucji wg punktu 5.5. Igły usunąć, a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez 30 min i wstrząsać co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu z najdłuższej warstwy sorbentu i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg rozdziału 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora, obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawar-

tość 2-metoksypropan-1-olu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie zawartości 2-metoksypropan-1-olu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie. W przeciwnym wypadku wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5 wsypać po 100 mg sorbentu wg punktu 5.9 i dodać mikrostrzykawką po 20 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6. Zawarta w tej objętości ilość 2-metoksypropan-1-olu 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 roztworu do elucji wg punktu 5.5 i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg rozdziału 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu i 1 ml roztworu do elucji wg punktu 5.5. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 20 μ l roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6 do naczynek zawierających po 1 ml roztworu do elucji wg punktu 5.5. Współczynnik desorpcji 2-metoksypropan-1-olu (d) obliczyć według wzoru:

$$d = \frac{(P_m - P_o)}{P_p},$$

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików 2-metoksypropan-1-olu z chromatogramów roztworu po desorpcji, wg wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasach retencji 2-metoksypropan-1-olu z chromatogramów roztworu kontrolnego, wg wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia pików 2-metoksypropan-1-olu z chromatogramów roztworów porównawczych, wg wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 2-metoksypropan-1-olu (\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 2-metoksypropan-1-olu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny wg wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m_1 – masa 2-metoksypropan-1-olu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa 2-metoksypropan-1-olu 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 wg rozdziału 12.

Adres do korespondencji/Contact details:

mgr JAKUB SMUGA
e-mail: jakub.smuga@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8
POLAND