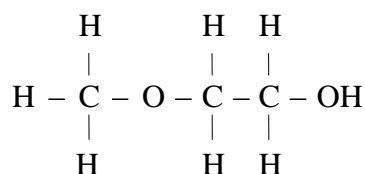


mgr BARBARA ROMANOWICZ
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

2- Metoksyetanol

– metoda oznaczania

Numer CAS: 109-86-4



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

Keywords: 2-methoxyethanol, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń 2-metoksyetanolu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na adsorpcji par 2-metoksyetanolu na węglu aktywnym, desorpcji związku roztworem chlorku metylenu w metanolu (95/5) i analizie chromatograficznej z detekcją płomienio-jonizacyjną otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,3 mg/m³ (dla próbki o objętości 10 l).

UWAGI WSTĘPNE

2-Metoksyetanol (2-ME) jest bezbarwną cieczą o łagodnym, przyjemnym zapachu i gorzkim smaku. Miesza się z wodą w każdym stosunku, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych (alkoholach, eterze etylowym, acetonie, ketonach, glikolach i węglowodorach). Na skalę przemysłową 2-metoksyetanol jest otrzymywany w reakcji tlenku metylenu z glikolem etylenowym. Związek powstaje również przez bezpośrednie alkilowanie tlenku etylenu związkami alkilującymi, np. siarczanem dimetylowym.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 2-metoksyetanolu:

- | | |
|-------------------------|----------|
| – masa cząsteczkowa | 76,1 |
| – temperatura wrzenia | 124 °C |
| – temperatura topnienia | -85,1 °C |

– temperatura zapłonu	46,1 °C (metoda tygla otwartego)
	41,71 °C (metoda tygla zamkniętego)
– gęstość względna	0,96 (w temp. 20 °C, woda = 1)
– gęstość względna par	2,6 (powietrze = 1)
– temperatura zapłonu	46,1 °C (metoda tygla otwartego)
	41,7 °C (metoda tygla zamkniętego)
– temperatura samozapłonu	285 °C
– prężność par	12,93 hPa w temp. 25 °C
– próg zapachu	7,15 mg/m ³ (2,3 ppm)
– stężenia wybuchowe	granica dolna – 1,8% (obj.) i granica górna – około 20% (obj.).

2-Metoksyetanol jest wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, metalurgicznego, maszynowego, elektronicznego, meblowego, tekstylnego, skórzanego oraz kosmetycznego. Jest on rozpuszczalnikiem acetylocelulozy i nitrocelulozy, żywic naturalnych i syntetycznych oraz chlorokauczuku, farb, lakierów, politur i atramentów. Stosowany jest przy produkcji filmów fotograficznych oraz w procesach fotolitograficznych (np. przy wytwarzaniu półprzewodników). 2-Metoksyetanol jest stosowany także jako utrwalacz przy produkcji perfum, płynnych mydeł i innych kosmetyków, w przemyśle lotniczym związek jest wykorzystywany jako płyn przeciwołdzeniowy. W warunkach narażenia zawodowego 2-metoksyetanol wchłania się do organizmu w drogach oddechowych oraz przez skórę (w postaci par i ciekłej).

W rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1278/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji zaklasyfikowano 2-metoksyetanol jako: R10 (substancja łatwo palna); Reprod. kat 2.; R60-61 (może upośledzać płodność; może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki; Xn; R20/21/22 (substancja szkodliwa; działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą oraz po połknięciu).

W 2008 r. Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN Czynniki Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponowała przyjęcie stężenia 3 mg/m³ 2-metoksyetanolu za wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) tego związku w powietrzu na stanowiskach pracy.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości par 2-metoksyetanolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 2-metoksyetanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,3 mg/m³.

2. Norma powołana

Do stosowania niniejszej metody jest niezbędna norma PN-Z-04008-7 „Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami). Powołanie na normę PN ustanowioną przed 1994 r. oznacza odniesienie do jej treści aktualnej na koniec 1993 r.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 2-metoksyetanolu na węglu aktywnym, desorpcji związku roztworem chlorku metylenu w metanolu (95/5) i analizie chromatograficznej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną otrzymanego roztworu.

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. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

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

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 2-Metoksyetanol $\geq 99\%$

Stosować 2-metoksyetanol według punktu 4.1.

5.2. Chlorek metylenu

Stosować chlorek metylenu według punktu 4.1.

5.3. Metanol

Stosować metanol według punktu 4.1.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy 2-metoksyetanolu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 31 μ l (około 30 mg) 2-metoksyetanolu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski roztworem metanolu w chlorku metylenu (5/95) i wymieszać. Obliczyć zawartość 2-metoksyetanolu w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy przygotowany według punktu 5.4. przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 14 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze 2-metoksyetanolu

Do siedmiu naczynek według punktu 6.7. odmierzyć: 1; 2; 5; 8; 10; 15 i 20 μ g roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.4., dopełnić roztworem metanolu w chlorku metylenu (5/95) do 1 ml i wymieszać. Zawartości 2-metoksyetanolu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą odpowiednio: 3; 6; 15; 24; 30; 45 i 60 μ g, co odpowiada stężeniom związku w zakresie

0,3 ÷ 6 mg w 1 m³ powietrza, przy pobieraniu próbek powietrza według punktu 7. i wykonaniu oznaczania według punktu 10.

Roztwory wzorcowe przygotowane według punktu 5.5. są nietrwałe, dlatego należy je przygotowywać 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 2-metoksyetanolu od chlorku metylenu, metanolu oraz innych, występujących jednocześnie w badanym powietrzu substancji, np. kolumnę kapilarną wypełnioną polarną fazą stacjonarną o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 1 µm.

6.3. Gazy sprężone do chromatografu

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

6.4. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.5. Mikrostrzykawki

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

6.6. Pompa

Stosować według punktu 7. pompę ssącą umożliwiającą pobranie powietrza w strefie oddychania pracownika ze stałym strumieniem objętości.

6.7. Naczynka

Stosować naczynka szklane, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiającą pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące po 100 mg sorbentu według punktu 6.8. oraz 1 ml roztworu chlorku metylenu w metanolu (95/5).

6.8. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg), rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Każdą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 11., ustalając współczynnik desorpcji dla 2-metoksyetanolu.

6.9. Łaźnia

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

7. Pobieranie próbek powietrza

Należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7 podczas pobierania próbek powietrza.

W miejscu pobierania próbek zdjąć kapturki z rurki pochłaniającej, umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z urządzeniem zasysającym od strony krótszej warstwy sorbentu. Przez

rukę pochłaniającą według punktu 6.8. przepuścić do 10 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości, nie większym niż 6 l/h.

Rurki z pobranymi próbkami zabezpieczone kapturkami i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 15 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 2-metoksyetanolu od chlorku metylenu, metanolu i substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej według punktu 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

– temperatura kolumny programowana

35 °C (0,5 min) → przyrost 10 °C /min → 75 °C (0 min)

→ przyrost 40 °C /min → 140 °C (4 min)

– praca komory nastrzykowej

uaktywnienie zaworu usuwania

przy wlocie (*inlet purge valve*) przez 0,1 s

– temperatura dozownika 220 °C

– temperatura detektora 250 °C

– strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 5 ml/min

– strumień objętości gazu uzupełniającego 25 ml/min

– strumień objętości wodoru 30 ml/min

– strumień objętości powietrza 300 ml/min.

Nową kolumnę należy kondycjonować w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 150 °C do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki według punktu 6.5. po 1 µl roztworów roboczych, przygotowanych według punktu 5.5. i analizować chromatograficznie w warunkach podanych w punkcie 8. Przed pobraniem kolejnych roztworów strzykawkę należy kilkakrotnie przepłukać analizowanym roztworem. Dla każdego roztworu wykonać co najmniej dwa oznaczenia, odczytać powierzchnie 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 sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości 2-metoksyetanolu w mikrogramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych, zgodnie z ich instrukcjami obsługi.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza w warunkach podanych w punkcie 7. przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek według punktu 6.7. Dodać po 1 ml roztworu chlorku metylenu w metanolu (95/5), naczynka szczelnie zamknąć, umieścić w łaźni

ultradźwiękowej według punktu 6.9. i pozostawić na 30 min. Następnie pobrać 1 µl roztworu z nadłuższej warstwy węgla i analizować chromatograficznie w warunkach rozdziału podanych w punkcie 9. Oznaczanie z każdego roztworu 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. Zawartość 2-metoksyetanolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory z nad krótszej warstwy węgla. Masa substancji oznaczona w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 6.7. przesypać dłuższą warstwę węgla aktywnego z rurek pochłaniających według punktu 6.8. i dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego 2-metoksyetanolu według punktu 5.4. Naczynka szczelnie zamknąć, pozostawiając je do następnego dnia. Następnie do naczynek dodać po 1 ml roztworu metanolu w chlorku metylenu (5/95) i dalej postępować jak z próbkami badanymi w warunkach podanych w punkcie 10. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.4. do 1 ml roztworu metanolu w chlorku metylenu (5/95) oraz próbki kontrolnej zawierającej 100 mg stosowanego adsorbentu i 1 ml roztworu metanolu w chlorku metylenu (5/95).

Współczynnik desorpcji dla 2-metoksyetanolu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia pików 2-metoksyetanolu z chromatogramów roztworów po desorpcji,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2-metoksyetanolu z chromatogramów roztworów kontrolnych,
- P_p – średnia powierzchnia pików 2-metoksyetanolu z chromatogramów roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią arytmetyczną wartość współczynnika desorpcji dla oznaczanej substancji (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości d . Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii stosowanych rurek pochłaniających według punktu 6.8.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2-metoksyetanolu (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 badanego 2-metoksyetanolu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
 m_2 – masa badanego 2-metoksyetanolu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
 \underline{V} – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,
 \underline{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji badanego izomeru 2-metoksyetanolu wyznaczona według punktu 11.

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 polarną fazą stacjonarną FFAP (grubość filmu 1 μm).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	3 ÷ 60 μg/ml
	0,3 ÷ 6 mg/m ³ dla próbki powietrza objętości 10 l
– granica wykrywalności, X_{gw}	0,041 μg/ml
– granica oznaczania ilościowego, X_{gozn}	0,138 μg/ml
– współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r	0,99984
– całkowita precyzja badania, V_c	5,18%
– całkowita niepewność metody	14,66%.

BARBARA ROMANOWICZ, JAN GROMIEC

2-Methoxyethanole – determination method

Abstract

This method is based on the adsorption of 2-methoxyethanole vapours on activated charcoal. Samples are desorbed with 5/95 (v/v) methanol/methylene chloride and analysed with gas chromatography using flame ionization detection (GC-FID).

The determination limit of this method is 0.3 mg/m³.