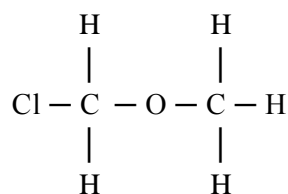


mgr BARBARA ROMANOWICZ  
dr JAN GROMIEC  
Instytut Medycyny Pracy  
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera  
91-348 Łódź  
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

# Eter chlorometylometylowy – metoda oznaczania

Numer CAS: 107-30-2



**Słowa kluczowe:** eter chlorometylometylowy, substancje rakotwórcze, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

**Keywords:** chloromethyl methyl ether, cancerogenic substances, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń eteru chlorometylometylowego (CMME) w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na zatrzymaniu obecnego w powietrzu eteru chlorometylometylowego na pochłaniaczu stałym, w postaci pochodnej z 2,4,6-trichlorofenolem. Następnie otrzymana pochodna jest wymywana z warstwy pochłaniającej za pomocą metanolu i wyekstrahowana heksanem.

Oznaczalność metody wynosi 0,02 mg/m<sup>3</sup>.

## UWAGI WSTĘPNE

Eter chlorometylometylowy (CMME, chloro(metoksy)metan, metoksychlorometan, dimetylochloereter, chlorodimetyleter, monochlorodimetyleter) jest otrzymywany na drodze katalitycznej reakcji metanolu, formaldehydu i bezwodnego chlorowodoru. Produkty handlowe eteru chlorometylometylowego zawierają 1÷7% eteru bis(chlorometylowego).

Eter chlorometylometylowy jest bezbarwną, lotną cieczą o drażniącym zapachu, która w obecności wody ulega szybkiemu rozkładowi, a dobrze rozpuszcza się w polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne eteru chlorometylometylowego:

- masa cząsteczkowa 80,52
- temperatura wrzenia 59 °C

- temperatura topnienia	-104 °C
- temperatura zapłonu	-9 °C
- gęstość względna	1,06 (w temp. 20 °C, woda = 1)
- gęstość względna par	2,8 g/l (powietrze = 1)
- prężność par	21,6 kPa w temp. 20 °C
- stężenie pary nasyconej	707,77 mg/m <sup>3</sup> .

W przemyśle eter chlorometylometylowy jest stosowany jako czynnik alkilujący przy produkcji polimerów oraz do wytwarzania żywic jonowymiennych. Eter chlorometylometylowy wykazuje działanie silnie drażniące: skórę, błony śluzowe dróg oddechowych i spojówki oka. Wykazano, że  $\alpha$ -halogenoetery są bardzo aktywne i mogą bezpośrednio wiązać się z DNA. Eter chlorometylometylowy znajduje się w wykazie substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem eter chlorometylometylowy znajduje się w wykazie substancji chemicznych niebezpiecznych i został sklasyfikowany jako:

- substancja rakotwórcza kat. 1., czyli substancja o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka, z przypisanym zwrotem określającym rodzaj zagrożenia – „może powodować raka” (R45)
- substancja wysoce łatwopalna (F), z przypisanym zwrotem określającym zagrożenie (R11)
- substancja szkodliwa (Xn) z przypisanym zwrotem określającym zagrożenie – „działa szkodliwie na drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu” (R20/21/22).

W Federacji Rosyjskiej przyjęto w 1993 r. dla eteru chlorometylometylowego wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (STEL) równą 0,5 mg/m<sup>3</sup>. W pozostałych państwach nie ustalono dla tego związku normatywów higienicznych.

## PROCEDURA ANALITYCZNA

### 1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości par eteru chlorometylometylowego w powietrzu na stanowiskach pracy.

Najmniejsze stężenie eteru chlorometylometylowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 0,02 mg/m<sup>3</sup>.

### 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 zatrzymaniu obecnego w powietrzu eteru chlorometylometylowego na pochłaniaczu stałym w postaci jego pochodnej z 2,4,6-trichlorofenolem, następnie otrzymana pochodna związku jest wymywana z warstwy pochłaniającej za pomocą metanolu i wyekstrahowana heksanem. Zawartość eteru chlorometylometylowego w ekstrakcie jest oznaczana metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów.

### **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. Eter chlorometylometylowy**

Stosować według punktu 4.

#### **5.2. n-Heksan spektralnie czysty**

Stosować według punktu 4.

#### **5.3. Metanol spektralnie czysty**

Stosować według punktu 4.

#### **5.4. Wodorotlenek potasu, roztwór wodny o stężeniu 1 mol/l**

Stosować według punktu 4.

#### **5.5. Woda**

Stosować wodę podwójnie destylowaną lub dejonizowaną.

#### **5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy eteru chlorometylometylowego**

Do naczynia według punktu 6.4. wlać 100 ml heksanu według punktu 5.2., naczynie zważyć i dodać 3,7 µl (około 4 mg) eteru chlorometylometylowego i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Obliczyć stężenie eteru chlorometylometylowego w roztworze.

Roztwór wzorcowy podstawowy szczelnie zamknięty i przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez 6 h.

#### **5.7. Roztwory wzorcowe robocze pochodnej eteru chlorometylometylowego**

Do pięciu naczynek według punktu 6.5. przesypać z rurek pochłaniających według punktu 6.11. warstwę chemisorpcyjną. Na tak przygotowany sorbent odmierzyć: 1; 2; 4; 7 i 10  $\mu\text{l}$  roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.6. Następnie do każdej próbki dodać strzykawką według punktu 6.3. po 2 ml metanolu i wytrząsać zawartość przez 5 min. W celu oddzielenia roztworu metanolowego od warstwy sorpcyjnej przenieść roztwór za pomocą pipety według punktu 6.8. do probówek według punktu 6.6. Warstwę sorpcyjną przemyć ponownie 1 ml metanolu i połączyć oba roztwory, a następnie dodać do nich pipetą według punktu 6.7. po 3 ml roztworu wodorotlenku potasu według punktu 5.4. Z tak otrzymanego roztworu wyekstrahować za pomocą 2 ml heksanu pochodną eteru chlorometylometylowego. Warstwę heksanową przenieść pipetą według punktu 6.8. do czystych naczynek według punktu 6.5., ponownie przemyć 2 ml roztworu wodorotlenku potasu według punktu 5.4. i następnie analizować zawartość eteru chlorometylometylowego (związanego w pochodną związku z 2,4,6-trichlorofenolem) w heksanie. Zawartość eteru chlorometylometylowego w mikrogramach w 2 ml tak przygotowanych roztworów odpowiada: 0,04; 0,08; 0,16; 0,28 i 0,4  $\mu\text{g}$  (równoważne stężeniom związku w zakresie:  $0,02 \div 0,2 \text{ mg w } 1 \text{ m}^3$  powietrza przy pobieraniu próbek powietrza według punktu 7. i wykonaniu oznaczania według punktu 10.).

Roztwory wzorcowe przygotowane według punktu 5.7. są nietrwałe i należy przygotowywać je w dniu wykonywania oznaczania.

#### 5.8. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny i azot jako gaz uzupełniający do detektora, o czystości zgodnej z instrukcją aparatu.

## 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

### 6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem wychwytu elektronów (ECD) wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

### 6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę zapewniającą rozdział eteru chlorometylometylowego od innych związków chlorowcoorganicznych występujących jednocześnie w badanym powietrzu np. kolumnę kapilarną wypełnioną niepolarną fazą stacjonarną (polidimetylosiloksan zawierający 5% grup fenylowych) o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i o grubości filmu 1,8  $\mu\text{m}$ .

### 6.3. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 10; 100 i 1000  $\mu\text{l}$ .

### 6.4. Kolba pomiarowa ze szkła ciemnego

Stosować kolbę pomiarową ze szkła ciemnego o pojemności 100 ml.

### 6.5. Naczynka

Stosować zakręcane naczynka ze szkła ciemnego, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową i mieszczące po 4 ml roztworu.

### 6.6. Probówki

Stosować szklane probówki o pojemności 10 ml ze skalą i z korkiem polipropylenowym.

### 6.7. Pipeta szklana

Stosować pipetę szklaną o pojemności 5 ml.

### 6.8. Pipeta automatyczna

Stosować pipetę automatyczną o pojemności  $100 \div 1000 \mu\text{l}$  z jednorazowymi końcówkami.

### 6.9. Naczynka

Stosować naczynka ze szkła ciemnego, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące po 2 ml roztworu.

### 6.10. Pompa

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

### 6.11. Próbniki do pobierania próbek powietrza

Stosować próbki z wypełnieniem firmy SKC Cat. No 226-125. Stosowany do pobierania próbek powietrza próbnik składa się z dwóch rurek połączonych na czas pobierania badanego powietrza – pierwsza rurka pochłaniająca jest wypełniona warstwą chemisorpcyjną, którą stanowią kulki szklane (o średnicy:  $0,108 \div 0,125$  mm; oznakowanie: GLC -110), pokryte solą potasową 2,4,6-trichlorofenolu (1,5%) i druga rurka zabezpieczająca zawiera dwie warstwy (260 i 520 mg) żelu krzemionkowego.

## 7. Pobieranie próbek powietrza

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

W opakowaniu z rurkami pochłaniającymi znajduje się instrukcja dotycząca połączenia rurek ze sobą oraz z urządzeniem zasysającym powietrze. Przez rurki należy przepuścić 2 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 0,6 l/h.

Rurki z pobranymi próbkami zabezpieczone kapturkami i przechowywane w temperaturze pokojowej są trwałe przez 7 dni.

## 8. Warunki pracy chromatografu

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

- temperatura dozownika 200 °C
- praca dozownika bez dzielenia próbki (*splitless*)
- temperatura kolumny programowana:
  - 60 °C (0,2 min) → przyrost 50 °C /min → 150 °C (5 min)
  - przyrost 50 °C /min → 200 °C (1 min)
- gaz nośny hel
- gaz pomocniczy azot
- temperatura detektora 270 °C
- strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 5 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego 60 ml/min.

Nową kolumnę należy kondycjonować w strumieniu gazu nośnego w temperaturze 250 °C do otrzymania prawidłowej linii zerowej.

## 9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki według punktu 6.3. po 2  $\mu$ l roztworów roboczych według punktu 5.7 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 powierzchni 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 logarytmy naturalne liczbowej zawartości eteru chlorometylometylowego (obecnego w pochodnej związku) w 2 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im logarytmy naturalne średnich powierzchni pików (zarejestrowane dla pochodnej badanego eteru z 2,4,6-trichlorofenolem).

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i komputerowej stacji akwizycji danych do otrzymania krzywej wzorcowej zależności liniowej zgodnej z równaniem kwadratowym.

## 10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza w warunkach podanych według punktu 7. trzeba przesypać oddzielnie warstwy sorbentu z rurek (pochłaniającej i zabezpieczającej) do naczynek według punktu 6.5. Następnie dodać po 2 ml metanolu i wytrząsać zawartość przez 5 min. W celu oddzielenia roztworu metanolowego od warstwy sorpcyjnej należy przenieść roztwór pipetą według punktu 6.8. do następnych próbek według punktu 6.6. Warstwę sorpcyjną przemyć ponownie 1 ml metanolu, połączyć oba roztwory i dodać do nich 3 ml roztworu wodorotlenku potasu według punktu 5.4. Z tak otrzymanego roztworu należy wyekstrahować za pomocą 2 ml heksanu pochodną eteru chlorometylometylowego. Warstwę heksanową przenieść pipetą według punktu 6.8. do naczynek według punktu 6.9. i analizować w warunkach podanych według punktu 8. 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.

Zlogarytmowaną zawartość eteru chlorometylometylowego w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej i wyliczyć, delogarytmując. W taki sam sposób analizować roztwory z nad sorbentu obecnego w drugiej rurce. Masa substancji oznaczona w drugiej rurce nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w pierwszej, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

## 11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie eteru chlorometylometylowego ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

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

w którym:

- $m_1$  – masa eteru chlorometylometylowego w roztworze znad warstwy chemisorpcyjnej wyznaczona po przekształceniu logarytmu naturalnego tej wartości, odczytanego z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- $m_2$  – masa eteru chlorometylometylowego w roztworze znad żelu krzemionkowego wyznaczona po przekształceniu logarytmu naturalnego tej wartości, odczytanego z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- $V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach.

## INFORMACJE DODATKOWE

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

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– zakres pomiarowy	0,02 ÷ 0,2 μg/ml 0,02 ÷ 0,2 mg/m <sup>3</sup> dla próbki powietrza objętości 2 l
– granica wykrywalności, $x_{gw}$	0,0012 μg/2 ml
– granica oznaczania ilościowego, $x_{ozn}$	0,0023 μg/2 ml
– współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, uzyskany po przekształceniu regresji nieliniowej, $r$	0,9988
– całkowita precyzja badania, $V_c$	5,3%
– całkowita niepewność metody	10,6%.

---

BARBARA ROMANOWICZ, JAN GROMIEC

### Chloromethyl methyl ether - determination method

#### Abstract

Chloromethyl methyl ether (CMME) is collected in a reactant-coated solid adsorbent tube forming a trichlorophenol derivative. The collected CMME derivative is desorbed with methanol, cleaned up with aqueous KOH, extracted into hexane and analyzed with gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD). The determination limit of this method is 0.02 mg/m<sup>3</sup>.