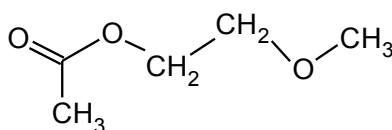


*mgr inż. MAŁGORZATA
KUCHARSKA
dr WIKTOR WESOŁOWSKI
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8*

Octan 2-metoksyetylu – metoda oznaczania

Numer CAS: 110-49-6



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

Keywords: 2-methoxyethyl acetate, air analysis, workplace, gas chromatography.

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

Metoda polega na adsorpcji par octanu 2-metoksyetylu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,05 mg/m³ (dla próbki o objętości 10 l).

UWAGI WSTĘPNE

Octan 2-metoksyetylu (O2ME) jest bezbarwną cieczą o przyjemnym eterycznym zapachu i gorzkim smaku. Związek ten nie występuje naturalnie, jest otrzymywany w reakcji estryfikacji 2-metoksyetanolu. Stosowany jest głównie do produkcji farb, barwników, lakierów, tuszy oraz jako rozpuszczalnik wosków, olejów, gumy, żywicy, octanu celulozy i nitrocelulozy.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne octanu 2-metoksyetylu:

– masa cząsteczkowa	118,13
– temperatura wrzenia	144,5 °C
– temperatura topnienia	-65,1 °C
– temperatura zapłonu	55,6 °C
– gęstość względna	1,0074
– gęstość względna par	4,07 (powietrze = 1)
– prężność par	2,66 hPa w temp. 20 °C

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 octanu 2-metoksyetylu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej 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 w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej oraz 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. Octan 2-metoksyetylu

Stosować octan 2-metoksyetylu według punktu 4.1.

5.2. Dichlorometan

Stosować dichlorometan według punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny.

5.4. Roztwór wzorcowy bazowy octanu 2-metoksyetylu

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

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przygotowany według punktu 5.4. przechowywany w chłodziarce i szczelnie zamknięty zachowuje trwałość przez 7 dni.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni i roztwory wzorcowe robocze octanu 2-metoksyetylu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1000 µl roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.4., a następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. W ten sposób uzyskuje się roztwór wzorcowy pośredni (RWP) o stężeniu około 100 µg/ml.

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do pięciu naczynek według punktu 6.5. odmierzyć w mikrolitrach następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) według punktu 5.4.: 10; 25; 40; 50 i 100 µl, następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu

5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Do kolejnych czterech naczynek według punktu 6.5. odmierzyć w mikrolitrach następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego (RWP) według punktu 5.5.: 5; 10; 25 i 50 μ l, następnie uzupełnić dichlorometanem według punktu 5.2. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartości octanu 2-metoksyetylu w mikrogramach w 1 ml tych roztworów wynoszą odpowiednio: 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 40; 50 i 100 μ g, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l daje zakres oznaczania ilościowego od 0,05 do 10 mg/m^3 .

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

5.6. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu od 0,5 mm do 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 według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem mas (MSD), z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputer.

6.2. Kolby

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział octanu 2-metoksyetylu od octanu 2-etoksyetylu lub odpowiednich eterów glikoli (2-metoksyetanolu czy 2-etoksyetanolu), dichlorometanu oraz innych substancji występujących jednocześnie w powietrzu, np. niepolarną kolumnę o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu 0,5 μ m.

6.4. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki szklane z igłami do cieczy o pojemności: 10; 25; 50; 100; 500 i 1000 μ l.

6.5. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące po 100 mg sorbentu według punktu 5.6. oraz 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2.

6.6. Pompa

Stosować pompę ssącą, umożliwiającą pobranie powietrza w strefie oddychania pracownika, ze stałym strumieniem objętości według punktu 8.

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 poli(chlorku 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 się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7.

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

Następnie przepuścić do 10 l badanego powietrza ze strumieniem objętości do 5 l/h i rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez 7 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział octanu 2-metoksyetylu od innych związków organicznych współwystępujących w badanym powietrzu. Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy zachowaniu następujących parametrów pracy chromatografu:

- a) parametry pracy kolumny HP-PONA:
 - temperatura programowana
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 60 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 10 °C/min
 - izoterma końcowa 160 °C
 - czas izotermi końcowej 1 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*) 10:1
 - pojemność dozownika 900 µl,
- c) 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 SIM
 - rejestrowane masy w trybie SIM: 45; 58; 59; 72 i 88
 - napięcie powielacza jonów w trybie SIM „*autotune*” + 200 V.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 μ l lub automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 μ l roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.5.

Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie 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 zawartości octanu 2-metoksyetylu 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 węgla aktywnego 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 dichlorometanu 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 μ l roztworu znad dłuższej 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 octanu 2-metoksyetylu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczenie ich zawartości w roztworze znad krótszej warstwy węgla. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie węgla 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 węgla aktywnego według punktu 5.6. i następnie dodać mikrostrzykawką po 50 μ l roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.4. Zawarta w tej objętości ilość octanu 2-metoksyetylu 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 dichlorometanu według punktu 5.2. i dalej postępować jak z próbkami badanymi według punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg węgla i 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 50 μ l roztworu wzorcowego bazowego według punktu 5.4. do naczynek zawierających po 1 ml dichlorometanu według punktu 5.2.

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

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia piku octanu 2-metoksyetylu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji octanu 2-metoksyetylu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia piku octanu 2-metoksyetylu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji octanu 2-metoksyetylu (\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 węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie octanu 2-metoksyetylu (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 octanu 2-metoksyetylu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa badanego octanu 2-metoksyetylu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji badanego octanu 2-metoksyetylu, oznaczona według punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} 0,019 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 0,064 $\mu\text{g/ml}$

– współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r	1,000
– całkowita precyzja badania, V_c	5,13%
– niepewność całkowita metody	10,98%.

MAŁGORZATA KUCHARSKA, WIKTOR WESOŁOWSKI, JAN GROMIEC

2-Methoxyethyl acetate – determination method

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of 2-methoxyethyl acetate on activated charcoal, desorption with dichloromethane and gas chromatographic (GC-MSD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 0.05 mg/m³.