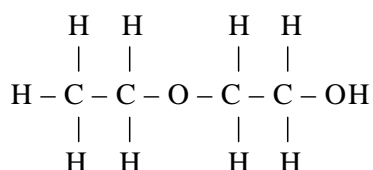


mgr BARBARA ROMANOWICZ
dr JAN GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

2- Etoksyetanol

– metoda oznaczania

Numer CAS: 110-80-5



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

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

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

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

Oznaczalność metody wynosi 0,8 mg/m³ (dla próbki o objętości 5 l).

UWAGI WSTĘPNE

2-Etoksyetanol (2-EE) jest bezbarwną cieczą o słodkim, przyjemnym (podobnym do eteru) zapachu, otrzymywaną na skalę przemysłową w reakcji tlenku etylenu z alkoholem etylowym. Związek powstaje również w wyniku bezpośredniego alkilowania glikolu etylenowego związkami alkilującymi, np. siarczanem dietylowym.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 2-etoksyetanolu:

- masa cząsteczkowa 90,1
- temperatura wrzenia 135 °C
- temperatura krzepnięcia -100 °C
- gęstość względna 0,93 (w temp. 20 °C, woda = 1)
- gęstość względna par 3,1 (powietrze = 1)

– temperatura zapłonu	40 ÷ 43 °C
– temperatura samozapłonu	235 °C
– prężność par	7,67 hPa w temp. 25 °C.

2-Etoksyetanol (2-EE) jest stosowany w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, metalurgicznego, maszynowego, elektronicznego i meblowego oraz w takich produktach powszechnego użytku, jak: atrament, kosmetyki czy środki czyszczące. Oprócz używania go jako rozpuszczalnika do produkcji różnego typu farb, lakierów, politur czy wosków, jest także wykorzystywany w przemyśle półprzewodników jako czynnik pokrywający płytki krzemowe w procesie fotolitograficznego otrzymywania obwodów drukowanych. W warunkach narażenia zawodowego wchłania się do organizmu w drogach oddechowych i przez skórę w postaci ciekłej i par.

Klasyfikacja substancji według rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego rozporządzenie UE nr 1907/2006 (tabela 3.2. załącznik VI) jest następująca:

- R10 (substancja łatwo palna)
- Repro. 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 8 mg/m³ 2-etoksyetanolu 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-etoksyetanolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 2-etoksyetanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,8 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-etoksyetanolu 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-Etoksyetanol $\geq 99\%$

Stosować 2-etoksyetanol 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-etoksyetanolu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 43 μ l (około 40 mg) 2-etoksyetanolu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski roztworem chlorku metylenu w metanolu (95/5) i wymieszać. Obliczyć zawartość 2-etoksyetanolu 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-etoksyetanolu

Do siedmiu naczynek według punktu 6.7. odmierzyć: 1; 2; 5; 8; 10; 15 i 20 μ l roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.4., dopełnić roztworem chlorku metylenu w metanolu (95/5) do 1 ml i wymieszać. Zawartości 2-etoksyetanolu w mikrogramach w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynoszą odpowiednio: 4; 8; 20; 32; 40; 60 i 80 μ g, co odpowiada stężeniom związku w zakresie od $0,8 \div 16$ mg w 1 m³ powietrza podczas pobierania próbek powietrza według punktu 7. i oznaczania według punktu 10.

Roztwory wzorcowe przygotowane według punktu 5.5. są nietrwałe i 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

Należy stosować kolumnę zapewniającą rozdział 2-etoksyetanolu 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

Należy stosować jako gaz nośny hel lub argon, 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 pompę ssącą umożliwiającą pobranie powietrza w strefie oddychania pracownika, ze stałym strumieniem objętości według punktu 7.

6.7. Naczynka

Stosować naczynka szklane, kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, co umożliwi 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-etoksyetanolu.

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 rurkę pochłaniającą według punktu 6.8. przepuścić do 5 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-etoksyetanolu 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 mikrostrzykawką według punktu 6.5. po 1 µl roztworów roboczych, przygotowanych według punktu 5.5., a następnie 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-etoksyetanolu 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 przez 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-etoksyetanolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób analizować roztwory znad 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. przesywać dłuższą warstwę węgla aktywnego z rurek pochłaniających według punktu 6.8. i dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego 2-etoksyetanolu według punktu 5.4. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Do naczynek dodać następnie po 1 ml roztworu chlorku metylenu w metanolu (95/5) i dalej postępować jak z próbkami badanymi w warunkach podanych w punkcie 10. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej dwóch roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.4. do 1 ml roztworu chlorku metylenu w metanolu (95/5) oraz próbki kontrolnej zawierającej 100 mg węgla aktywnego i 1 ml roztworu chlorku metylenu w metanolu (95/5).

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

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

w którym:

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

Następnie obliczyć średnią arytmetyczną wartość współczynnika desorpcji 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-etoksyetanolu (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-etoksyetanolu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- m_2 – masa badanego 2-etoksyetanolu w roztworze znad krótszej warstwy węgla aktywnego odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji badanego izomeru 2-etoksyetanolu oznaczona 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	4 ÷ 80 μg/ml
	0,8 ÷ 16,0 mg/m ³ dla próbki powietrza objętości 5 l
– granica wykrywalności, X_{gw}	0,04 μg/ml
– granica oznaczania ilościowego, X_{gozn}	0,12 μg/ml
– współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r	0,99956
– całkowita precyzja badania, V_c	5,17%
– niepewność rozszerzona metody	13,75%.

BARBARA ROMANOWICZ, JAN GROMIEC

2-Ethoxyethanole – determination method

A b s t r a c t

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

The determination limit of the method is 0.8 mg/m³ for a 5-L air sample.