

1,2-Dimetoksyetan

Oznaczanie w powietrzu środowiska pracy
metodą chromatografii gazowej
ze spektrometrią mas¹

1,2-Dimethoxyethane

Determination in working air with
gas chromatography-mass spectrometer

dr MAŁGORZATA KUCHARSKA
e-mail: malgorzata.kucharska@imp.lodz.pl
dr WIKTOR WESOŁOWSKI
e-mail: wiktor.wesolowski@imp.lodz.pl
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Numer CAS 110-71-4

Słowa kluczowe: 1,2-dimetoksyetan, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 1,2-dimethoxyethane, determination method, gas chromatography, workplace air.

Streszczenie

1,2-Dimetoksyetan (DME) w warunkach normalnych jest: bezbarwną, przezroczystą cieczą, o słabym zapachu eteru, bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie, charakteryzującą się dużą prężnością par. Należy on do grupy rozpuszczalników alkiloeterowych, pochodnych glikolu etylenowego. 1,2-Dimetoksyetan jest stosowany: jako substancja pomocnicza przy sporządzaniu oraz przetworstwie chemikaliów przemysłowych, w produkcji fluoropolimerów, a także w przemyśle mikroelektronicznym oraz w poligrafii jako rozpuszczalnik i środek czyszczący.

W dostępnym piśmiennictwie nie ma danych na temat toksyczności ostrej i przewlekłej 1,2-dimetoksyetanu. Na podstawie wyników wieloletnich badań epidemiologicznych związków o podobnej budowie chemicznej wykazano jednak, że narażenie ludzi na etery alkilowe glikolu etylenowego może niekorzystnie wpływać na płodność i rozwój płodu, a także parametry hematologiczne. Celem pracy było opracowanie i walidacja czulej metody oznaczania 1,2-dimetoksyetanu w środowisku pracy w zakresie $1/20 \div 2$ wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), zgodnie

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Naukowego Centrum Badań i Rozwoju.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482+A1: 2016-1.

Badania wykonano techniką chromatografii gazowej przy zastosowaniu chromatografu gazowego Agilent Technologies 7890B ze spektrometrem mas 5977A (MSD), a także dozownikiem z podziałem lub bez podziału próbki, z automatycznym podajnikiem próbek oraz komputerem z programem sterowania i zbierania danych (MassHunter) oraz kapilarną kolumną analityczną HP-PONA (50 m; 0,2 mm; 0,5 μ m).

Metoda polega na: adsorpcji 1,2-dimetoksyetanu na węglu aktywnym, ekstrakcji dichlorometanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu przy zastosowaniu spektrometru mas. Współczynnik desorpcji 1,2-dimetoksyetanu z węgla aktywnego wynosi 96,4%. Próbki powietrza do oznaczeń 1,2-dimetoksyetanu pobrane na węgiel aktywny przechowywane w lodówce są trwałe do 28 dni.

Zastosowanie kapilarnej kolumny HP-PONA umożliwia selektywne oznaczenie 1,2-dimetoksyetanu w obecności: dichlorometanu, toluenu, diarszyczku węgla, glikolu etylenowego i propylenowego oraz innych związków współwystępujących. Metoda jest liniowa ($r = 0,9999$) w zakresie stężeń $5 \div 200 \mu\text{g/ml}$, co odpowiada zakresowi $0,5 \div 20 \text{ mg/m}^3$ ($1/20 \div 2$ wartości NDS) dla próbki powietrza o objętości 10 l. Granica oznaczalności (LOQ) tej metody wynosi $1,306 \mu\text{g/ml}$. Opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją oraz dokładnością i spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482+A1: 2016-1 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania 1,2-dimetoksyetanu zapisaną w postaci procedury analitycznej zamieszczono w załączniku.

Summary

Under normal conditions, 1,2-dimethoxyethane (DME) is a colorless and transparent liquid with a faint odor of ether, very soluble in water, characterized by a high vapor pressure. It belongs to the group of alkyl ethers solvents, derivatives of ethylene glycol. 1,2-Dimethoxyethane is used as an excipient in preparing and processing industrial chemicals, in the production of fluoric polymers and as a solvent and cleaning agent in the microelectronics and printing industries.

In the literature there are no data on the acute and chronic toxicity of 1,2-dimethoxyethane. However, long-term epidemiological studies on compounds of similar chemical structure suggest that human exposure to ethylene glycol alkyl ethers can adversely affect fertility and fetal development, and hematological parameters.

The aim of this study was to develop and validate a sensitive method for determining concentrations of 1,2-dimethoxyethane in workplace air in the range from $1/20$ to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard No. PN-EN 482+A1: 2016-1.

The study was performed using a gas chromatograph (GC). A 7890B Agilent Technologies gas chromatograph with a 5977A mass spectrometry detector (MSD), HP PONA (50 m; 0,2 mm; 0,5 μ m) capillary analytical column, auto sampler and Mass Hunter software was used for chromatographic separations.

The method is based on the adsorption of 1,2-dimethoxyethane on charcoal, desorption with dichloromethane and GC/MSD analysis of the resulting solution. Extraction efficiency of 1,2-dimethoxyethane from charcoal was 96.4%. Samples of 1,2-dimethoxyethane can be stored in refrigerator for up to 28 days. The use of a HP-PONA capillary column enabled selective determination of 1,2-dimethoxyethane in a mixture of dichloromethane, toluene, carbon disulfide, ethylene and propylene glycol and other compounds.

The method is linear ($r = 0.9999$) within the investigated working range from 5 to $200 \mu\text{g/ml}$, which is equivalent to air concentrations from 0.5 to 20 mg/m^3 for a 10-L air sample. The limit of quantification (LOQ) is $1,306 \mu\text{g/ml}$.

The analytical method described in this paper enables selective determination of 1,2-dimethoxyethane in workplace atmosphere in presence of other compounds at concentrations from 0.5 to 20 mg/m^3 ($1/20 \div 2$ MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. PN-EN 482+A1: 2016-1. The method can be used for assessing occupational exposure to 1,2-dimethoxyethane and associated risk to workers' health.

The developed method of determining 1,2-dimethoxyethane has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

WPROWADZENIE

1,2-Dimetoksyetan (DME) w warunkach normalnych jest: bezbarwną, przezroczystą cieczą, o słabym zapachu eteru, bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie i charakteryzującą się dużą prężnością par. 1,2-Dimetoksyetan należy do grupy rozpuszczalników alkiloeterowych, pochodnych glikolu etylenowego. Etery etylowe glikoli etylenowych otrzymuje się w reakcji oksyetylenowania etanolu tlenkiem etylenu, w obecności katalizatora, w podwyższonej temperaturze (Annex 2012; Screening ... 2008; Support ... 2012; Supporting ... 2008; ECETOC 2005).

1,2-Dimetoksyetan jest stosowany: jako substancja pomocnicza przy sporządzaniu oraz przetwórstwie chemikaliów przemysłowych, w produkcji fluoropolimerów, a także w przemyśle mikroelektronicznym i w poligrafii jako rozpuszczalnik i środek czyszczący. Jest również użyteczny jako rozpuszczalnik takich metali alkalicznych, jak: lit, sód, potas, pallad, a także używa się go jako rozpuszczalnika elektrolitów baterii litowych i do ich recyklingu.

W dostępnym piśmiennictwie nie ma danych na temat toksyczności ostrej i przewlekłej 1,2-dimetoksyetanu. Jednak można przypuszczać, na podstawie wyników wieloletnich badań epidemiologicznych dotyczących narażenia na alkiloetery różnych glikoli, że narażenie ludzi na etery alkilowe glikolu etylenowego może niekorzystnie wpływać na płodność i rozwój płodów, a także parametry hematologiczne. W przypadku 1,2-dimetoksyetanu powodem takiego działania może być jego główny metabolit, tj. 2-metoksyetanol, substancja uznana za powodującą niedokrwistość hemolityczną oraz działającą szkodliwie na rozrodczość i rozwój płodów u ludzi (ECETOC 2005; *Starek, Szabla* 2008).

Zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin,

zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r., 1) i rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 10.08.2012 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (DzU 2012, poz. 1018), 1,2-dimetoksyetan ma zharmonizowaną na poziomie unijnym klasyfikację i oznakowanie, zgodnie z tabelą 3.1. załącznika VI do ww. rozporządzenia:

- klasyfikacja: Acute Tox. 4 (toksyczność ostra kat. 4.); H332 (działa szkodliwie w następstwie wdychania); Flam. Liq. 2 (substancja ciekła łatwopalna kat. 2.); H225 (wysoco łatwopalna ciecz i pary); Repr. 1B (działanie szkodliwe na rozrodczość kat. 1.B; H360FD (może działać szkodliwie na płodność; może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki)
- oznakowanie : GHS02, GHS08, Dgr. (niebezpieczeństwo).

Wszyscy rejestrujący 1,2-dimetoksyetan w Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA) dodatkowo klasyfikują substancję jako działającą drażniąco na skórę kat. 2. (Skin Irrit. kat. 2 H315).

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował przyjęcie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 1,2-dimetoksyetanu w powietrzu środowiska pracy na poziomie 10 mg/m³, wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustalono.

Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania 1,2-dimetoksyetanu w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiary stężeń tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura analityczna

Do badań zastosowano: chromatograf gazowy Agilent Technologies 7890B ze spektrometrem mas 5977A (MSD) oraz dozownikiem z podziałem lub bez podziału próbki. W badaniu stosowano niepolarną kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm . Do pobierania próbek powietrza użyto indywidualnych aspiratorów niskoprzepływowch firmy SKC.

Odczynniki i materiały

W badaniach stosowano: 1,2-dimetoksyetan (Sigma), dichlorometan (POCh), węgiel aktywny z orzecha kokosowego (Merck), wagę analityczną (Sartorius), rurki szklane do pobierania próbek powietrza, szkło laboratoryjne i mikrostrzykawki.

Założenia opracowanej metody

Ze względu na właściwości fizykochemiczne 1,2-dimetoksyetanu metoda chromatografii gazowej wydaje się najbardziej optymalną techniką jego oznaczania.

W powszechnie dostępnych zaleceniach metodycznych (NIOSH; OSHA) nie ma metod oznaczania tej substancji w powietrzu. Dostępne są natomiast metody oznaczania pochodnych innych glikoli, np. glikolu propylenowego (NIOSH Method 2554). W metodzie tej zaleca się zastosowanie chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną do oznaczania badanych pochodnych glikolu propylenowego w powietrzu. *Stepien i Püttmann (2014)* oznaczali pochodne glikolu etylenowego w wodzie i ściękach z zastosowaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Detektor płomieniowo-jonizacyjny może być zastosowany

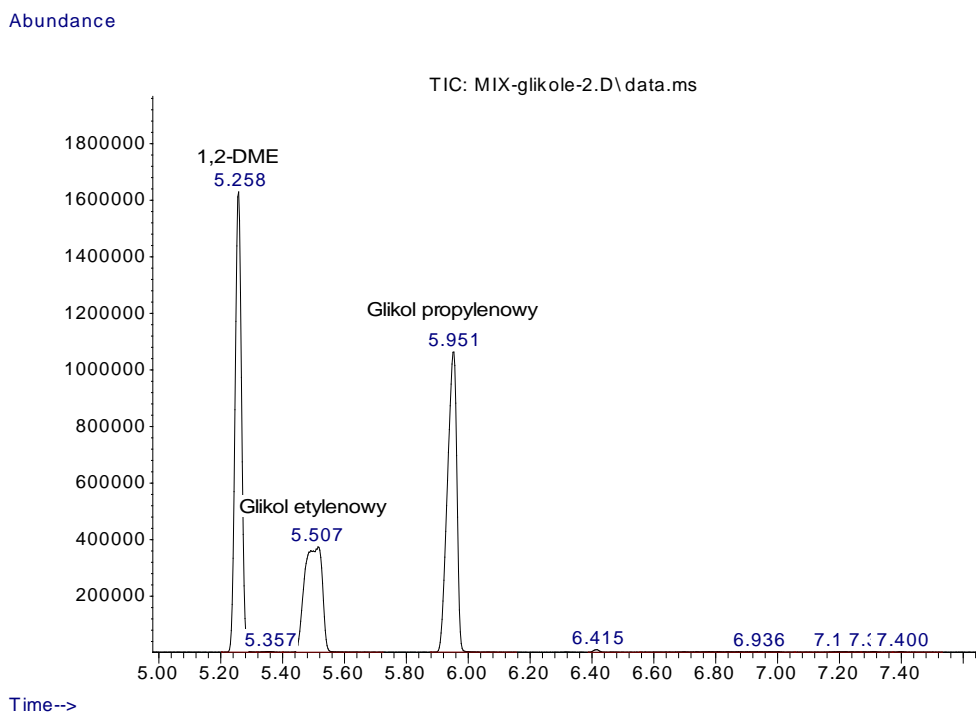
tylko w przypadku prostych matryc, gdyż substancje współwystępujące z 1,2-dimetoksyetanem, szczególnie węglowodory, w znaczący sposób mogą maskować sygnał od badanej substancji.

Warunki oznaczania chromatograficznego

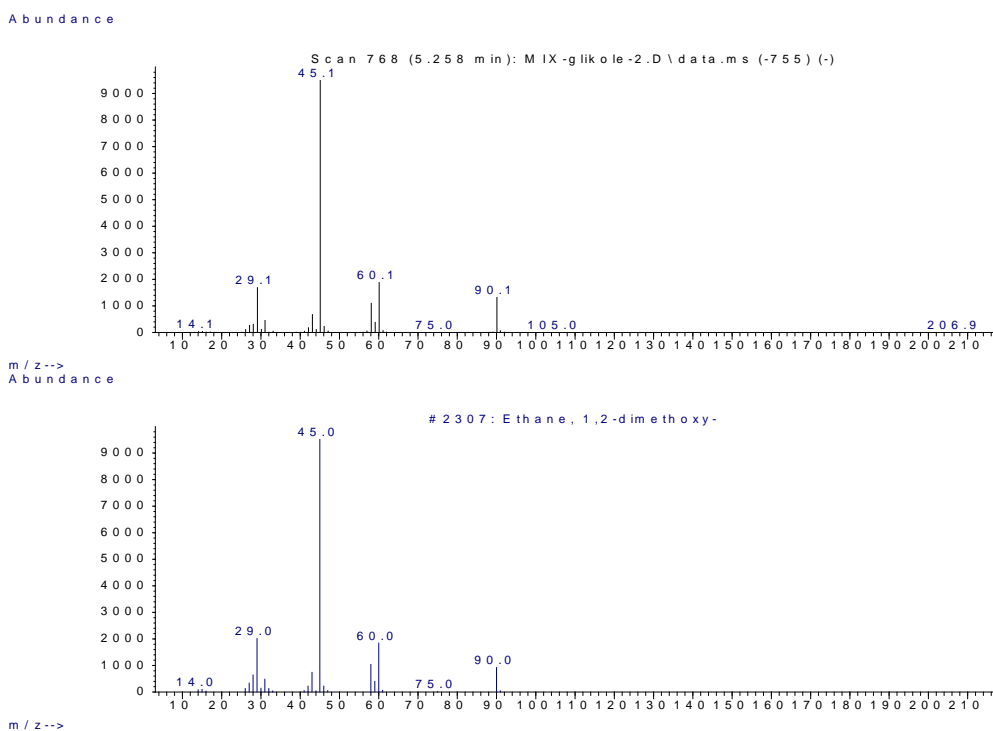
Warunki rozdziału chromatograficznego tak dobrano, by uzyskać pik 1,2-dimetoksyetanu oddzielony od substancji współwystępujących, a także od piku rozpuszczalnika. Spodziewany efekt uzyskano na kolumnie niepolarnej HP-PONA w następujących warunkach pracy aparatury:

1. Temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 150 °C
 - czas izotermi końcowej 4 min.
2. Parametry dozownika typu *split/splitless*:
 - objętość dozowanej próbki 1 μl
 - temperatura 150 °C
 - podział próbki (*split*) 10: 1
 - pojemność dozownika 700 μl .
3. Parametry detektora MSD
 - temperatura linii transferowej 150 °C
 - temperatura źródła jonów 230 °C
 - temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
 - rodzaj jonizacji EI
 - rejestrowane jony dodatnie
 - tryb pracy scan
 - zakres rejestrowanych mas 10 ÷ 150 jma
 - napięcie powielacza jonów w trybie *autotune* 1718 V.

Chromatogram roztworu 1,2-dimetoksyetanu wraz z substancjami mogącymi współwystępować w badanym środowisku przedstawiono na rysunku 1., a jego widmo mas na rysunku 2.



Rys. 1. Chromatogram mieszaniny 1,2-dimetoksyetanu oraz glikoli: etylenowego i propylenowego



Rys. 2. Widmo mas piktu t_R 5,258 min (u góry) oraz widmo z wzorcowej biblioteki mas dla 1,2-dimetoksyetanu (u dołu)

Kalibracja i precyzja

Biorąc pod uwagę, że proponowana wartość NDS 1,2-dimetoksyetanu wynosi 10 mg/m^3 ,

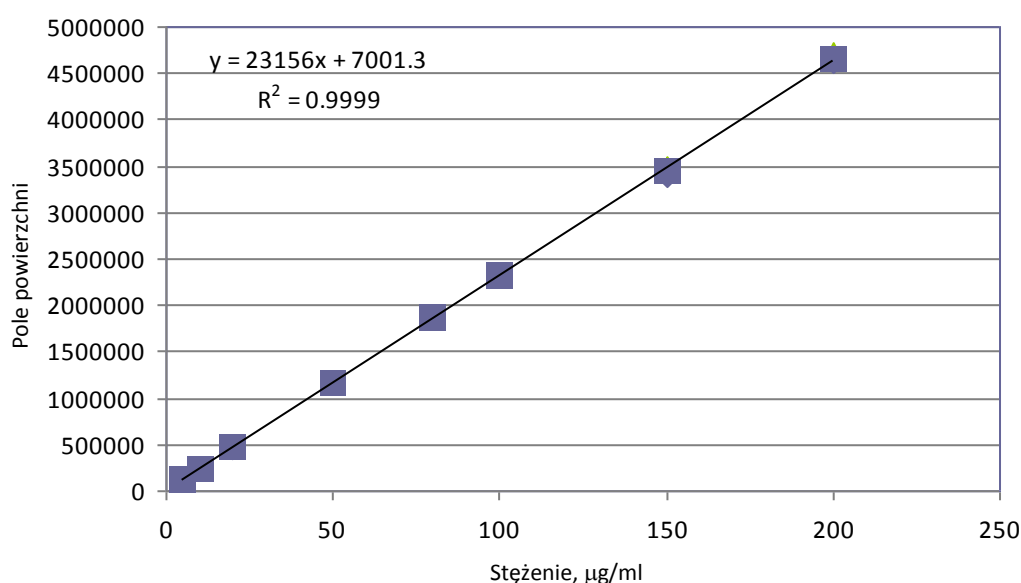
a także zakładając: pobieranie próbki powietrza o objętości 10 l, desorpcję za pomocą 1 ml rozpuszczalnika oraz dolną granicę oznaczania ilościowego na poziomie około 1/20 wartości NDS,

to najmniejsze stężenie oznaczanego wzorca powinno wynosić 5 µg/ml.

Celem uzyskania krzywych wzorcowych, sporządzono osiem roztworów 1,2-dimetoksyetanu w dichlorometanie. Stężenie 1,2-dimetoksyetanu w tych roztworach wynosiło odpowiednio: 5; 10; 20; 50; 80; 100; 150 i 200 µg/ml, co odpowiada stężeniom w powietrzu w zakresie $0,5 \div 20 \text{ mg/m}^3$, przy objętości próbki powietrza 10 l. Roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Wykonano trzy serie wzorcowania.

Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3.

Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że w badanym zakresie stężeń wskazania detektora w funkcji stężenia 1,2-dimetoksyetanu mają charakter liniowy. Średni współczynnik zmienności współczynnika kalibracji (CV) 0,820% świadczy o dobrej powtarzalności. Dolna granica badanego zakresu stężeń 5,0 µg/ml odpowiada stężeniu 1,2-dimetoksyetanu w powietrzu $0,5 \text{ mg/m}^3$, czyli około 1/20 proponowanej wartości NDS.



Rys. 3. Krzywa wzorcową 1,2-dimetoksyetanu w zakresie $5 \div 200 \text{ µg/ml}$

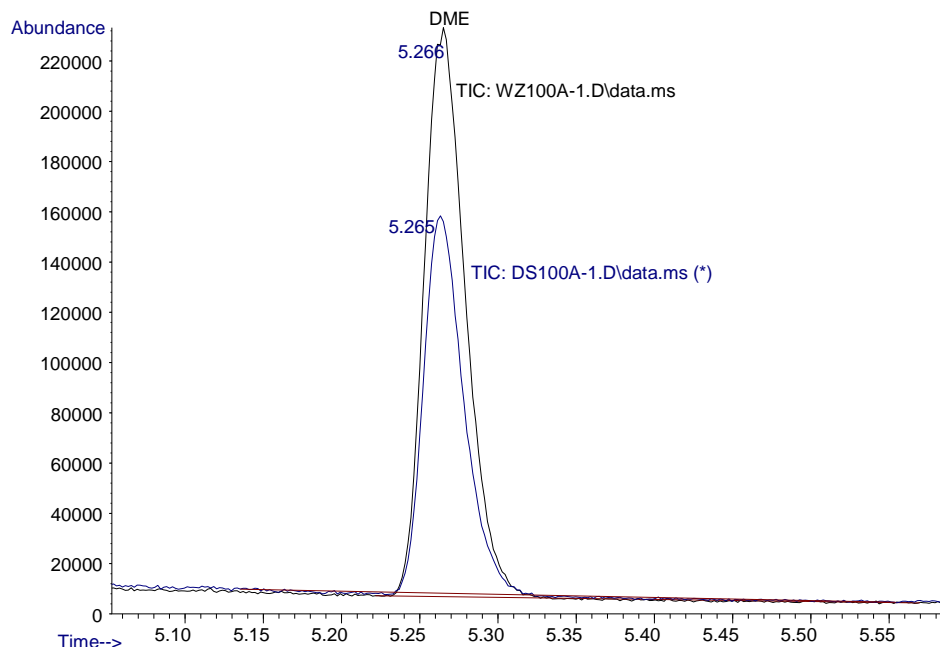
Badanie adsorpcji/desorpcji 1,2-dimetoksyetanu z sorbentu

W celu uzyskania jak najlepszej wydajności desorpcji, przebadano kilka sorbentów (żel krzemionkowy, węgiel aktywny z orzecha kokosowego, węgiel typu „petroleum charcoal”) oraz kilka rozpuszczalników do desorpcji (disiarczek węgla, acetonitryl, metanol, toluen, dichlorometan). Przykładowe chromatogramy roztworu wzorcowego 1,2-dimetoksyetanu i roztworu po desorpcji z węgla PC za pomocą disiarczku węgla przedstawiono na rysunku 4. Najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu węgla aktyw-

nego z orzecha kokosowego i desorpcji dichlorometanem, dlatego taki układ zastosowano do dalszych badań. Do dziewięciu naczynek kapslowanych wsypywano po 200 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, dodawano mikrostrzykawką po: 10; 50 i 100 µl (trzykrotnie dla każdego stężenia) roztworu wzorcowego podstawowego o stężeniu 1000 µg/ml – co odpowiada wartościom około: 0,1; 0,5 i 1 NDS (dla próbki powietrza o objętości 10 l), aby po desorpcji za pomocą 1 ml rozpuszczalnika uzyskać stężenia odpowiednio: 10; 50 i 100 µg/ml. Naczynka kapslowano i zamknięte pozostawiano do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzano do na-

czynek po 1 ml rozpuszczalnika i tak postępowano, jak z roztworami wzorcowymi do sporządzenia krzywej wzorcowej. Wyniki oznaczeń serii analiz przedstawiono w tabeli 1. Na podsta-

wie wyników badań stwierdzono, że dichlorometan jest dobrym desorbentem 1,2-dimetoksyetanu z węgla. Wyznaczony średni współczynnik desorpcji wynosi 96,4%.



Rys. 4. Chromatogramy wzorca 1,2-dimetoksyetanu w roztworze i po desorpcji z węgla PC za pomocą disiarczku węgla

Tabela 1.

Wyznaczanie współczynnika desorpcji 1,2-dimetoksyetanu (DME) z węgla dichlorometanem

Numer serii	Pole powierzchni pików DME w roztworach o następującej zawartości DME w próbce, μg			Średnia
	10	50	100	
Roztwory badane				
I	249 725	1225 911	2295 252	
II	252 339	1223 530	2288 379	
III	246 587	1226 713	2289 968	
Średnia	249 550	1225 385	2291 200	
Odchylenie standardowe, S	2880	1655	3598	
Współczynnik zmienności, CV , %	115%	0,14%	0,16%	0,48%
Roztwory porównawcze				
I	256 366	1275 439	2350 558	
II	257 277	1278 766	2397 294	
III	258 705	1276 949	2393 507	
Średnia	257 449	1277 051	2380 453	
Odchylenie standardowe, S	1179	1666	25 959	
Współczynnik zmienności, CV , %	0,46%	0,13%	1,09%	0,56%
Współczynnik desorpcji, %	96,9%	96,0%	96,3%	96,4%

Pobieranie próbek powietrza

Badania prowadzono, przepuszczając znane objętości powietrza przez standardowe rurki zawierające w I warstwie 100 mg, a w II warstwie 50 mg węgla aktywnego z orzecha kokosowego, na które naniesiono (do I warstwy) 100 µg 1,2-dimetoksyetanu (10 µl roztworu o stężeniu 10 mg/ml). Taki zestaw nie jest wystarczający do zatrzymania badanej substancji na sorbencie – po przepuszczeniu 10 l powietrza wydajność desorpcji wynosi około 80% (tab. 2.). Dlatego do dalszych badań użyto rurek zawierających 200 mg (I sekcja) i 50 mg (II sekcja) węgla aktywnego.

Przeprowadzono powtórnie badania, przepuszczając znane objętości powietrza (ze strumieniem objętości $3 \div 10$ l/h) przez rurki sorpcyjne (200/50 mg węgla), na które naniesiono 100 µg 1,2-dimetoksyetanu. Następnie oznaczano zawartość 1,2-dimetoksyetanu w I sekcji sorbentu. Wyniki badań wymywania 1,2-dimetoksyetanu z sorbentu przedstawiono w tabeli 3. Pobranie 3-krotnie większej objętości powietrza niż założono (30 l) nie powoduje wymywania 1,2-dimetoksyetanu z sorbentu, natomiast zwiększenie ilości powietrza do 50 l, powoduje już wymywanie ponad 10% analitu.

Tabela 2.

Wstępne badania wpływu objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego 1,2-dimetoksyetanu (DME) z sorbentu

Numer serii	Pole powierzchni pików DME (100 µg) po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l		
	0	10 (sekcja I)	10 (sekcja II)
I	4 161 405	3 265 834	656 991
II	4 179 123	3 193 630	687 577
III	4 129 445	3 307 577	667 447
Średnia	4 156 658	3 255 680	67 067
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	25 177	57 648	15 546
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	0,61%	1,77%	2,32%
Współczynnik desorpcji, %	100%	78,3%	16,1%

Tabela 3.

Wpływ objętości przepuszczonego powietrza na wymywanie pochłoniętego 1,2-dimetoksyetanu (DME) z sorbentu

Numer serii	Pole powierzchni pików DME (100 µg) po przepuszczeniu następujących objętości powietrza, l				
	0	10	20	30	50
I	26 985 797	26 782 208	25 998 133	25 856 998	23 086 605
II	27 467 928	26 697 361	26 385 415	26 006 068	23 219 704
III	26 898 339	26 834 214	26 238 937	26 037 628	23 247 882
IV	28 143 709	26 085 047	25 077 114	26 201 869	23 394 526
V	28 108 912	26 187 064	25 483 569	26 461 261	23 626 126
VI	27 168 670	26 400 595	25 755 775	26 546 448	23 702 186
Średnia	27 462 226	26 497 748	25 823 157	26 185 045	23 379 505
Standardowe odchylenie, <i>S</i>	550 233	319 455	489 094	271 503	242 414
Współczynnik zmienności, <i>CV</i> , %	2,00%	1,21%	1,89%	1,04%	1,04%
Współczynnik desorpcji, %	100%	96,5%	94,0%	95,3%	88,2%

W opracowanej metodzie analitycznej, w której zastosowano niskoprzepływowe aspiratory osobiste pracujące ze strumieniem objętości 3 l/h, i określono zakres oznaczania ilościowego, przyjęto za wystarczające do badań pobieranie do 10 l powietrza.

Badanie warunków przechowywania próbek

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

do rurek wypełnionych węglem aktywnym w ilości – 200 mg (I sekcja) i 50 mg (II sekcja), nanoszono (do I sekcji) roztwór 1,2-dimetoksyetanu w rozpuszczalniku, tak by jego zawartość w rurce wynosiła 100 µg. Rurki umieszczano w chłodziarce (w temperaturze około +4 °C) i analizowano w kilku odstępach czasowych. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że pobrane próbki powietrza można przechowywać w chłodziarce (+4 °C), nawet do 28 dni bez znaczących strat analitu.

Tabela 4.
Badanie trwałości próbek 1,2-dimetoksyetanu (DME) przechowywanych w chłodziarce (+4 °C)

Numer serii	Pole powierzchni pików DME, po upływie następującego czasu (doby)				
	0	7	10	20	28
DME (100 µg)					
nanoszony na sorbent					
I	2295 252	52 946 570	50 080 818	38 242 247	8755 0271
II	2288 379	52 843 047	49 687 842	37 694 747	87 266 712
III	2289 968	54 173 802	52 870 393	38 770 569	85 204 165
Średnia	2291 200	53 321 140	50 879 684	38 235 854	8667 3716
Standardowe odchylenie, S	3598	740 239	1735 165	537 939	1280 541
Współczynnik zmienności, CV, %	0,16%	1,39%	3,41%	1,41%	1,48%
Roztwór porównawczy					
I	2350 558	56 464 606	52 535 171	40 836 294	94 084 466
DME (100 µg/ml)					
II	2397 294	56 649 572	52 750 921	40 593 531	94 764 311
III	2393 507	55 943 866	51 064 279	41 579 758	9253 2395
Średnia	2380 453	56 352 681	5211 6790	41 003 194	93 793 724
Standardowe odchylenie, S	25 959	365 924	917 863	513 861	1144 011
Współczynnik zmienności, CV, %	1,09%	0,65%	1,76%	1,25%	1,22%
Współczynnik desorpcji, %	96,3%	94,6%	97,6%	93,3%	92,4%

Specyficzność

Zastosowana do opracowania metody oznaczania 1,2-dimetoksyetanu (DME) niepolarna kolumna HP-PONA (o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 µm) umożliwia oddzielenie 1,2-dimetoksyetanu od takich rozpuszczalników, jak: dichlometan, toluen, disiarczek węgla, glikol etylenowy i propylenowy, a także innych substancji współwystępujących (rys. 1.).

Analiza z zastosowaniem detektora mas zapewnia identyfikację badanej substancji na podstawie widma mas w mieszaninie wielko-
składnikowej (rys. 2.).

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482+A1:2016-1.

Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy metody 1/20 ÷ 2 wartości NDS (0,5 ÷ 20 mg/m³)
- krzywa kalibracyjna, o wartości współczynnika korelacji $r = 0,9999$, świadczy o liniowości wskazań detektora chromatografu gazowego w badanym zakresie stężeń

- granice wykrywalności i oznaczalności 1,2-dimetoksyetanu
- całkowitą precyzję i względną niepewność całkowitą metody.

Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności, X_{gw} 0,392 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności, X_{ozn} 1,306 $\mu\text{g/ml}$
- całkowita precyzja badania, V_c 5,14%
- niepewność całkowita metody 14,50%.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano czułą i selektywną metodę oznaczania 1,2-dimetoksyetanu (DME) w powietrzu na stanowiskach pracy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej ze spektrometrią mas.

Ustalono sposób pobierania próbek powietrza:

- rurki sorpcyjne wypełnione dwiema warstwami (200/50 mg) węgla aktywnego z orzecha kokosowego zapewniają ilościowe wyodrębnienie 1,2-dimetoksyetanu z badanego powietrza
- próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 28 dni
- dobrano parametry oznaczania chromatograficznego – do oznaczania wytypowano kolumnę HP-PONA o długości 50 m, średnicy 0,2 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm , a do detekcji spektrometrii mas, co umożliwi selektywne oznaczanie 1,2-dimetoksyetanu w obecności substancji współwystępujących.

Opracowana metoda oznaczania 1,2-dimetoksyetanu może być wykorzystywana przez laboratoria higieny pracy i stacje sanitarno-epidemiologiczne do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia pracowników i oceny stwarzanego przez ten związek ryzyka zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania 1,2-dimetoksyetanu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Annex XV dossier: identification of EGDME as SVHC (2012). Proposal for identification of a substance as a category 1A or 1B CMR, PBT, vPvB or a substance of an equivalent level of concern. Belgian Competent Authority (Belgian Federal Public Service (FPS) Health, Food Chain Safety and Environment, Risk Management Service). In cooperation with: Polish Competent Authority (Bureau for Chemical Substances), public version, Europejska Agencja ds. Chemii

kaliów (ECHA), Helsinki [dostęp: http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_egdme_203-794-9_en.pdf; cyt.13.04.2015.].

ECETOC (2005). Technical Report. The Toxicology of glycol ethers and its relevance to man (4th ed.) vol. 1. Technical report nr 95. Bruksela.

NIOSH (2003). Method 2554. Glycol ethers. NIOSH Manual of Analytical Methods (4th ed.). Washington,

DC: U.S. Government Printing Office [www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2554.pdf].

PN-EN 482+A1: 2016-1 Narażenie na stanowiskach pracy – Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

Screening level hazard characterization for high production volume chemicals sponsored by Ferro Corporation (2008). Prepared by high production volume chemicals branch risk assessment division and exposure assessment branch, exposure and technology division. Office of Pollution Prevention and toxics Environmental Protection Agency. Washington DC [http://www.epa.gov/hpvis/hazchar/110714_1,2-Dimethoxyethane_HC_August%202007.pdf; cyt. 13.04.2015].

Starek A., Szabla J. (2008) Etery glikolu etylenowego – substancje szkodliwe dla zdrowia. *Medycyna Pracy* 59(2), 179–185.

Stepien D.K., Püttmann W. (2014) W source identification of high glyme concentrations in the Oder

River. *Water Res.* 54: 307–317 [http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.067.].

Support document for identification of 1,2-dimethoxyethane (EGDME) as a substance of very high concern because of its cmr properties. Substance Name: 1,2-dimethoxyethane (EGDME). EC: 203-794-9. CAS: 110-71-4. ECHA 2012 [http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_supdoc_egdme_en.pdf; cyt. 13.04.2015.]

Supporting documents for initial risk-based prioritization of high production volume chemicals. U.S. Environmental Protection Agency 3/18/2008 Supporting Documents for risk-based prioritization. Chemical/Category: CAS: 110-71-4, Ethane, 1,2-dimethoxy- (also known as 1,2-dimethoxyethane, or monoglyme)[http://www.epa.gov/hpvis/rbp/Monoglyme.110714.Web.SupportDocs.31408.pdf; cyt. 13.04.2015].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 1,2-DIMETOKSYETANU METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ ZE SPEKTROMETRIĄ MAS

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania stężeń 1,2-dimetoksyetanu (DME) 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 oznaczania nie mają one takich samych czasów retencji jak 1,2-dimetoksyetan.

Najmniejsze stężenie 1,2-dimetoksyetanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisaną metodą GC-MS, wynosi 0,5 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: adsorpcji par 1,2-dimetoksyetanu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem 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 w odzieży ochronnej i w rękawicach gumowych. 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. 1,2-Dimetoksyetan

Stosować według punktu 4.

5.2. Dichlorometan

Stosować według punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy 1,2-dimetoksyetanu

Kolbę miarową o pojemności 10 ml, zważyć, następnie dodać około 10 mg 1,2-dimetoksyetanu, ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić dichlorometanem wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie 1,2-dimetoksyetanu w roztworze.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 28 dni.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze 1,2-dimetoksyetanu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do ośmiu 2 ml naczynek wg punktu

6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., w mikrolitrach: 5; 10; 20; 50; 80; 100; 150 i 200, następnie uzupełnić dichlorometanem wg punktu 5.2. do 1 ml, szczelnie zamknąć i wymieszać. Zawartość 1,2-dimetoksyetanu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 5; 10; 20; 50; 80; 100; 150 i 200, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l, ekstrakcji 1 ml rozpuszczalnika odpowiada stężeniom $0,5 \div 20 \text{ mg/m}^3$.

Roztwory wzorcowe robocze przygotowane wg punktu 5.5. są nietrwałe i dlatego należy przygotowywać je bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

5.6. Roztwór do desorpcji

1,2-dimetoksyetanu

Kolbę miarową o pojemności 1 ml, zważyć, następnie dodać około 10 mg 1,2-dimetoksyetanu, ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić dichlorometanem wg punktu 5.2. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie 1,2-dimetoksyetanu w roztworze.

5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,5 \div 1 \text{ mm}$. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających, należy suszyć węgiel przez 3 h w suszarce w temperaturze $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Do każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas

Stosować chromatograf gazowy ze spektrometrem mas i z programem akwizycji danych, a także sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm mas oraz komputerem.

6.2. Kolby

Stosować kolby miarowe o pojemności 1 i 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 1,2-dimetoksyetanu od: dichlorometanu, toluenu oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. kolumnę z niepolarną fazą długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu $0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłą do cieczy, o pojemności, w mikrolitrach: 10; 25; 50; 100; 500 i 1000.

6.5. Naczynka

Stosować szczelnie zamykane naczynka o pojemności 2 ml.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane, o długości około 100 mm, średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu, polichlorku winylu lub rurki równoważne, dostępne w handlu.

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 5.7., umieścić na nim przegródkę, następnie wsypać 200 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

Zasady zawarte w normie PN-Z-04008-7 należy stosować podczas pobierania próbek powietrza.

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 badanego powietrza ze strumieniem objętości do 5 l/h i rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki, przechowywane w chłodziarce, zachowują trwałość przez co najmniej 28 dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozometrii indywidualnej

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy zachowaniu następujących parametrów pracy chromatografu:

1. Parametry pracy kolumny:
 - a) temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 1 min
 - temperatura izotermi początkowej 50 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 150 °C
 - czas izotermi końcowej 4 min,
 - b) ciśnienie:
 - regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/s.
2. Parametry dozownika typu *split/splitless*:
 - objętość dozowanej próbki 1 µl
 - temperatura 150 °C
 - podział próbki (*split*) 10: 1
 - pojemność dozownika 700 µl.
3. Parametry detektora MSD:
 - temperatura linii transferowej 150 °C
 - temperatura źródła jonów 230 °C
 - temperatura filtra kwadrupolowego 150 °C
 - rodzaj jonizacji EI
 - rejestrowane jony dodatnie
 - tryb pracy scan
 - zakres rejestrowanych mas 10 ÷ 150 jma

– napięcie powielacza jonów w trybie *autotune* 1718 V.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub automatycznym dozownikiem wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych wg punktu 5.5. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczanie 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 masę 1,2-dimetoksyetanu (wrażoną w miligramach) w 1 ml roztworu wzorcowego, 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 punktu 8., przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. Naczynka szczelnie zamknąć 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 wg 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 µl 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, obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość 1,2-dimetoksyetanu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu.

Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie sorbentu nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczanej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 200 mg sorbentu wg punktu 5.7. i następnie dodać mikrostrzykawką po 10 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.6. Zawarta w tej objętości masa 1,2-dimetoksyetanu wynosi 100 µg, co odpowiada ilości w 10-litrowej próbce powietrza o stężeniu zbliżonym do wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek dichlorometan wg punktu 5.2., uzupełniając zawartość do 1 ml i dalej tak postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 200 mg sorbentu wg punktu 5.7. i 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. Jednocześnie wykonać oznaczanie, co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 10 µl roztworu do desorpcji wg punktu 5.6. do naczynek, uzupełniając ich zawartość dichlorometanem wg punktu 5.2. do 1 ml. Współczynnik desorpcji 1,2-dimetoksyetanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

- P_a – średnia powierzchnia pików 1,2-dimetoksyetanu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,
- P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 1,2-dimetoksyetanu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,
- P_p – średnia powierzchnia pików 1,2-dimetoksyetanu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 1,2-dimetoksyetanu (\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 wyznaczyć dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 1,2-dimetoksyetanu (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 1,2-dimetoksyetanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
- m_2 – masa 1,2-dimetoksyetanu 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 według punktu 12.