

dr WIKTOR WESOŁOWSKI
mgr inż. MAŁGORZATA KUCHARSKA
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr med. Jerzego Nofera
00-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

2-(2-Butoksyetoksy)etanol – metoda oznaczania



Numer CAS: 112-34-5

Słowa kluczowe: 2-(2-butoksyetoksy)etanol, glikol butoksydietylowy, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Key words: 2-(2-butoxyethoxy)ethanol, diethylene glycol monobutyl ether, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par 2-(2-butoksyetoksy)etanolu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na adsorpcji par 2-(2-butoksyetoksy)etanolu na węglu aktywnym, wyekstrahowaniu substancji mieszaniną dichlorometanu i metanolu oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 10 mg/m³ powietrza.

UWAGI WSTĘPNE

2-(2-Butoksyetoksy)etanol ((glikol butoksydietylowy, butoksydiglikol, butoksyetoksyetanol, butyl carbitol, *O*-butyldiethylene glycol, butyl digol, butyl diicinol, butyl-ethylcellosolve, eter butylowy glikolu dietylenowego, butyl-dioxitol, Dowanol DB i BEE) jest cieczą o niskiej prężności par, rozpuszczalną w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. BEE jest związkem syntetycznym, otrzymywanym w reakcji *n*-butanolu z tlenkiem etylenu.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 2-(2-butoksyetoksy)etanolu:

– masa cząsteczkowa	162,23
– temperatura topnienia	– 68,1 °C
– temperatura wrzenia	230,4 °C
– gęstość względna (woda = 1)	0,9536
– gęstość par (powietrze = 1)	5,58

- prężność par $2,19 \cdot 10^{-2}$ mmHg
- rozpuszczalność: dobrze rozpuszczalny w wodzie, olejach, eterze, alkoholu, acetonie i benzenie
- klasyfikacja i oznakowanie Xi – produkt drażniący oczy.

Związek ten jest stosowany w roztworach wodnych jako czynnik czyszczący twarde powierzchnie, środek do czyszczenia podłóg, środek czyszczący i nadający połysk karoseriom samochodowym, czynnik odtłuszczający, detergent przemysłowy, a także jako rozpuszczalnik i składnik farb lateksowych, farb drukarskich oraz tuszów do kopiowania. BEE jest substytutem dla lotnych rozpuszczalników węglowodorowych w wielu zastosowaniach. Narażenie zawodowe na 2-(2-butoksyetoksy)etanol może występować podczas jego produkcji, konfekcjonowania, magazynowania, transportu i stosowania.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował przyjęcie wartości NDS 2-(2-butoksyetoksy)etanolu w powietrzu na stanowiskach pracy wynoszącej 63 mg/m^3 i wartości NDSch – 100 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń par 2-(2-butoksyetoksy)etanolu (BEE) w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 2-(2-butoksyetoksy)etanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi 10 mg/m^3 powietrza.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 2-(2-butoksyetoksy)etanolu na węglu aktywnym, wyekstrahowaniu substancji mieszaniną dichlorometanu i metanolu oraz 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.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się z użyciem rękawic gumowych i w odzieży ochronnej. 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 utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. 2-(2-Butoksyetoksy)etanol

Stosować wg rozdziału 4.

5.2. Metanol

Stosować wg rozdziału 4.

5.3. Dichlorometan

Stosować wg rozdziału 4.

5.4. Gazy sprężone do chromatografu

Jako gaz nośny stosować azot lub hel, a do detektora stosować wodór i powietrze.

5.5. Roztwór do desorpcji

Stosować mieszaninę 5-procentowego metanolu wg punktu 5.2. w dichlorometanie wg punktu 5.3.

5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy 2-(2-butoksyetoksy)etanolu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 100 mg (105 µl) 2-(2-butoksyetoksy)etanolu i zważyć ponownie w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.5. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie 2-(2-butoksyetoksy)etanolu w roztworze.

Roztwór wzorcowy podstawowy przechowywany w zamrażalniku chłodziarki, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 60 dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze 2-(2-butoksyetoksy)etanolu

Do dziewięciu naczynek wg punktu 6.6. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6., w mikrolitrach: 5; 10; 20; 50; 100 i 150, następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.5. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość 2-(2-butoksyetoksy)etanolu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 50; 100; 200; 500; 1000 i 1500.

Roztwory przygotowane wg punktu 5.7. są nietrwałe i należy je przygotowywać przed wykonaniem analizy.

5.8. Roztwór do badania współczynnika desorpcji

Do naczynka wg punktu 6.6. odważyć 100 mg 2-(2-butoksyetoksy)etanolu i uzupełnić do 1 ml roztworem do desorpcji wg punktu 5.5. Naczynko zakapslować lub zakręcić. Tak sporządzony roztwór ma stężenie 100 mg/ml.

5.9. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu $0,5 \div 1$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze 160 °C. Dla każdej nowej partii węgla należy wyznaczyć współczynnik desorpcji wg rozdziału 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem FID

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) wyposażony w integrator elektroniczny.

6.2. Chromatograf gazowy z detektorem MSD

Stosować chromatograf gazowy z detektorem masowym, z programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu, bibliotekami wzorcowych widm masowych oraz komputer.

6.3. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.4. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział 2-(2-butoksyetoksy)etanolu od metanolu, dichlorometanu, 2-(2-metoksyetoksy)etanolu oraz innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. niepolarną kolumnę HP PONA o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,2 mm i grubości filmu 0,5 μm .

6.5. Mikrostrzykawki

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

6.6. Naczynka

Stosować naczynka kapslowane lub zakręcane, z uszczelkami z gumy silikonowej pokrytej folią teflonową, umożliwiające pobieranie zawartości mikrostrzykawką bez otwierania naczynka i mieszczące 100 mg węgla wg punktu 5.9. oraz 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5.

6.7. Pompa

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 20 l/h.

6.8. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane, o długości około 60 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 6.8. umieścić na przewężeniu, w dłuższej części rurki, przegródkę z pianki poliuretanowej lub włókna szklanego grubości około 2 mm. Wsypać 50 mg węgla wg punktu 5.9. umieścić na nim przegródkę, a następnie wsypać 100 mg węgla wg punktu 5.9. i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbki powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7-2002. 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 5 l (0,005 m³) badanego powietrza ze strumieniem objętości do 20 l/h i rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki, przechowywane w zamrażalniku chłodziarki, zachowują trwałość przez co najmniej 60 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

- a) parametry pracy kolumny HP-PONA
 - temperatura programowana

- temperatura izotermi początkowej 50 °C
- czas izotermi początkowej 1 min
- szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
- temperatura izotermi końcowej 250 °C
- czas izotermi końcowej 4 min
- ciśnienie programowane
 - czas izobary początkowej 1 min
 - ciśnienie izobary początkowej 200 kPa
 - szybkość przyrostu ciśnienia 20 kPa /min
 - ciśnienie izobary końcowej 440 kPa
 - czas izobary końcowej 2 min,
- b) parametry dozownika w trybie pracy podziału strumienia (*split*)
 - objętość dozowanej cieczy 1 µl
 - stosunek podziału strumienia (*split*) 20 : 1
 - temperatura 260 °C
 - pojemność dozownika 250 µl,
- c) parametry detektora MSD
 - temperatura (*transferline*) 250 °C
 - tryb pracy SCAN
 - rejestrowane masy w SCAN'ie 20 ÷ 250 jma,
- d) parametry detektora FID
 - temperatura detektora 260 °C
 - strumień objętości wodoru 30 ml/min
 - strumień objętości gazu uzupełniającego (azotu) 30 ml/min
 - strumień objętości powietrza 300 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Za pomocą mikrostrzykawki o pojemności 10 µl lub automatycznego dozownika wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.7. Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików wg 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 2-(2-butoksyetoksy)etanolu wyrażone w miligramach w 1 ml roztworu wzorcowego (co odpowiada zawartości w próbce), 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 rozdziału 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg rozdziału 7. do naczynek wg punktu 6.6. 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 roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Igły usunąć a naczynka pozostawić szczelnie zamknięte przez

30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać mikrostrzykawką przez uszczelkę naczynka 1 µl roztworu z nad dłuższej warstwy węgla i wstrzyknąć do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej według rozdziału 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 2-(2-butoksyetoksy)etanolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze z nad krótszej warstwy węgla. Zawartość substancji oznaczana w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% zawartości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.6. wsypać po 100 mg węgla aktywnego wg punktu 5.9. i następnie dodać mikrostrzykawką po 3 µl roztworu do badania współczynnika desorpcji wg punktu 5.8. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie wprowadzić do naczynek po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. i dalej postępować jak z próbkami badanymi wg rozdziału 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu i 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 3 µl roztworu do badania współczynnika desorpcji wg punktu 5.8. do naczynek zawierających po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.5. Współczynnik desorpcji 2-(2-butoksyetoksy)etanolu (n) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

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

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji 2-(2-butoksy-etoksy)etanolu (\bar{n}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości. Różnice między wynikami a wartością średnią nie powinny być większe niż $\pm 5\%$ tej wartości. Współczynnik desorpcji należy wyznaczać dla każdej nowej partii węgla.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2-(2-butoksyetoksy)etanolu (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

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

w którym:

- m_1 – masa BEE w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa BEE w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych
- \bar{n} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wug rozdziału 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP-5890 z detektorem masowym (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 otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczania ilościowego: $X_{\text{ozn}} = 15,3 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej: $r = 0,999$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,99\%$
- niepewność całkowita metody: 12,75%.

WIKTOR WESOŁOWSKI, MAŁGORZATA KUCHARSKA

2-(2-Buthoxyethoxy)etanol – determination metod

Abstract

The method is based on the adsorption of 2-(2-buthoxyethoxy)ethanol on charcoal, desorption with 5% solution of methanol in dichloromethane and a gas chromatographic analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 10 mg/m^3 .