

2,2'-Oksydietanol

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

2,2'-Oxydiethanol

Determination in workplace air

dr inż. ANNA JEŻEWSKA
e-mail: anjez@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 111-46-6

Słowa kluczowe: 2,2'-oksydiantol, glikol dietylenowy, DEG, metoda analityczna, chromatografia gazowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: 2,2'-oxydiethanol, diethylene glycol, DEG, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

Streszczenie

2,2'-Oksydiantol (DEG) jest bezbarwną, oleistą cieczą otrzymywaną jako produkt uboczny podczas syntezy glikolu etylenowego. 2,2'-Oksydiantol jest stosowany do produkcji: żywic poliestrowych i akrylowych, poliuretanów i plastyfikatorów. 2,2'-Oksydiantol jest substancją słabo drażniącą.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania frakcji wdychalnej 2,2'-oksydiantolu, która umożliwi oznaczanie stężeń 2,2'-oksydiantolu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS).

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy (GC) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), wyposażony w kolumnę kapilarną Stabilwax (60 m x 0,32 mm, 0,5 µm).

Metoda polega na: adsorpcji 2,2'-oksydiantolu na

filtrze polipropylenowym, ekstrakcji metanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Metoda umożliwia oznaczanie 2,2'-oksydiantolu w zakresie stężeń 1 ÷ 20 mg/m³ dla próbki powietrza o objętości 720 l. Uzyskano następujące parametry walidacyjne:

- granica wykrywalności: 0,5 µg/ml
- granica oznaczalności: 1,5 µg/ml
- całkowita precyzja badania: 5,25%
- względna niepewność całkowita: 11,5%.

Opracowana metoda analityczna umożliwia selektywne oznaczanie 2,2'-oksydiantolu w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 1 mg/m³, czyli od 1/10 wartości NDS w obecności innych alkoholi. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej).

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

i dokładnością, spełnia wymagania zawarte w normie europejskiej PN-EN 482 dla procedur oznaczania czynników chemicznych.

Opracowaną metodę oznaczania 2,2'-oksydietanolu zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

2,2'-Oxydiethanol (DEG) is a colorless and oily liquid. 2,2'-Oxydiethanol is a by-product of ethylene glycol production. 2,2'-Oxydiethanol is used in the production of unsaturated polyester resins, plasticizers, acrylate and methacrylate resins, and urethanes. 2,2'-Oxydiethanol is a mild irritant.

The aim of this study was to develop a method for determining concentrations of 2,2'-Oxydiethanol (inhalable fraction) in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values.

The study was performed using a gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) equipped with a capillary column Stabilwax (60 m × 0.32 mm, 0.5 μm).

This method is based on the adsorption of 2,2'-oxydiethanol on a polypropylene filter, extraction with methanol and chromatographic analysis of the obtained solution. The measurement range was from 1 to 20 mg/m³ for a 720-L

air sample. Validation of the method was performed in accordance with Standard No. EN 482. The following validation parameters were determined: detection limit – 0.5 μg/ml, determination limit – 1.5 μg/ml, the overall accuracy of the method – 5.25%, the relative total uncertainty of the method – 11.5%.

This analytical method enables selective determination of 2,2'-Oxydiethanol in workplace air in the presence of other alcohols at concentrations from 1 mg/m³ (1/10 MAC value). The method is precise, accurate and it meets the criteria for procedures for measuring chemical agents listed in Standard No. EN 482.

The developed method of determining 2,2'-oxydiethanol has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

2,2'-Oksydietanol (DEG), znany jako glikol dietylenowy, jest bezbarwną i bezwoną cieczą. Masa molowa 2,2'-oksydietanolu wynosi 106,12 g/mol, temperatura wrzenia 244 °C, temperatura topnienia -6 °C, temperatura zapłonu 140 °C, prężność par w 25 °C wynosi 0,008 hPa. Jest dobrym rozpuszczalnikiem dla substancji nierozpuszczalnych w wodzie (GESTIS 2016). 2,2'-Oksydietanol powstaje jako produkt uboczny podczas syntezy glikolu etylenowego, który jest otrzymywany w wyniku reakcji hydratacji epoksyetanu (Bingham i in. 2001; Orlen 2016).

2,2'-Oksydietanol jest stosowany, m.in. do wytwarzania: nienasyconych żywic poliestrowych, termoplastycznych poliuretanów i plastifikatorów. Jest również stosowany jako środek pomocniczy do wyrobu: szkła, cementu i płyt gipsowo-kartonowych. 2,2'-Oksydietanol jest także wykorzystywany do: produkcji mebli, past

do obuwia, farb drukarskich, emulgatorów, kosmetyków, smarów, środków ogrzewających lub chłodzących paliwo, a także jako składnik płynów hamulcowych (zapobiegających zamarzaniu) i do odklejania tapet (Rolecki 2000; Chem Poland 2016).

2,2'-Oksydietanol jest substancją słabo drażniącą. W postaci par lub aerozolu o dużych stężeniach może wywołać: ból i łzawienie oczu oraz zaczerwienienie spojówek. Podany drogą pokarmową wywołuje objawy podobne do upojenia alkoholowego. Dawka śmiertelna dla człowieka wynosi około 1 g/kg masy ciała, tj. ok. 70 ml (CHEMPYŁ 2016). Substancji tej przypisano (WE nr 1272/2008) następujące zwroty zagrożenia:

- H302: działa szkodliwie po połknięciu
- H373: może spowodować uszkodzenie narządów (nerki) w następstwie długotrwałego lub powtarzanego narażenia.

Ustalona wartość normatywu higienicznego – najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w powietrzu na stanowiskach pracy dla frakcji wdychalnej 2,2'-oksydianolu, wynosi 10 mg/m³ (DzU 2014, poz. 817 ze zm.).

W Polsce 2,2'-oksydianol oznaczano według procedury zamieszczonej w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” (Politowicz 1997). W procedurze tej przez filtr polipropylenowy o średnicy 50 mm przepuszczano 100 l badanego powietrza. 2,2'-Oksydianol ekstrahowano z filtra metanolem i tak uzyskany roztwór oznaczano z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Najmniejsze stężenie, jakie można oznaczyć w wyżej wymienionych warunkach pobierania próbek powietrza – wynosi 2,5 mg/m³.

W metodzie wg NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) zawarty w powietrzu 2,2'-oksydianol adsorbowano na żywicy XAD-7 (Pendergrass 1996). Po pobraniu próbki powietrza 2,2'-oksydianol desorbowano metanolem. Tak uzyskany roztwór analizowano chromatograficznie (GC-FID).

W związku ze zmianami w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z 2014 roku (DzU 2014, poz. 817 ze zm.), w którym zaznaczono, że wartość NDS dla 2,2'-oksydianolu dotyczy frakcji wdychalnej aerozolu, zaistniała konieczność zmiany sposobu pobierania próbek powietrza. Z tego powodu opracowano nową metodę oznaczania 2,2'-oksydianolu w powietrzu na stanowiskach pracy.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 (HP, Niemcy) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz automatycznym podajnikiem próbek. Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. W badaniu stosowano kolumnę kapilarną typu Stabilwax o wymiarach: 60 m x 0,32 mm, 0,5 μm (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza wykorzystano aspiratory typu Gilian Air 5 (Sensidyne, USA) oraz próbnik do pobierania frakcji wdychalnej z kasetką wewnętrzną o średnicy 25 mm (Ekohigiena, Polska). Do przeprowadzenia ekstrakcji analitów z filtrów korzystano z wytrząsarki mechanicznej WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation,

USA). Próbki przechowywano w eksykatorze szafkowym serii EKS (WSL, Polska) oraz w zamrażalniku chłodziarki ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach korzystano z następujących odczynników: 2,2'-oksydianolu (Sigma, Belgia), metanolu (Merck, Niemcy), etanolu (POCh, Polska), propan-2-olu (JT Baker, Holandia), glikolu etylenowego (Aldrich, Niemcy). Do badań używano odczynników o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto stosowano: płyn hamulcowy DOT-4 (Toyota, Niemcy), filtry polipropylene FIPRO-25 o średnicy 25 mm (Instytut Włókiennictwa, Polska), filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm Whatman GF/A (Whatman, Anglia), szkło laboratoryjne oraz strzykawki do cieczy.

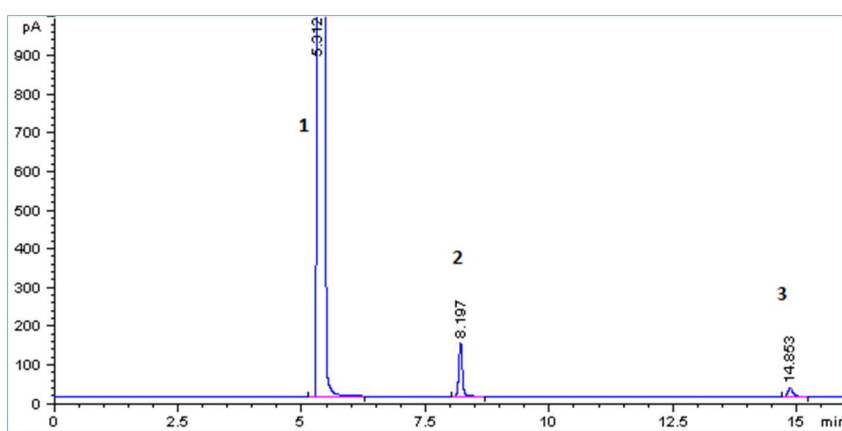
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ustalenie warunków oznaczania

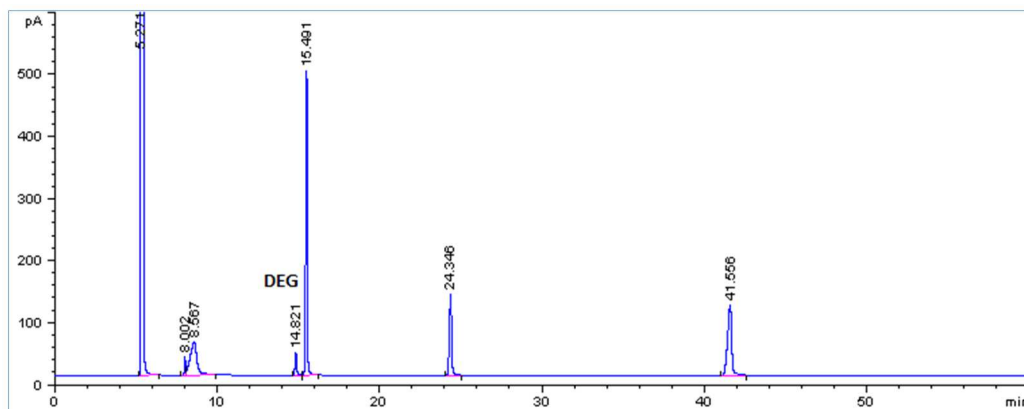
Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania chromatograficznego 2,2'-oksydianolu (DEG). Zastosowano kolumnę kapilarną Stabilwax w temperaturze 200 °C. Strumień objętości gazu nośnego (hel) ustalono na 1 ml/min. Próbkę o objętości 1 µl dozowano w temperaturze 250 °C, stosunek dzielenia próbki

ustalono na 20: 1. Temperatura detektora FID wynosiła 250 °C, strumień objętości wodoru 40 ml/min oraz strumień objętości powietrza 450 ml/min.

W opisanych warunkach sprawdzono możliwość oznaczania 2,2'-oksydianolu w obecności: metanolu, etanolu, propan-2-olu i glikolu etylenowego (rys. 1.) oraz składników płynu hamulcowego (rys. 2.).



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego 2,2'-oksydianolu (DEG) i substancji współwystępujących. Kolumna Stabilwax, temperatura kolumny 200 °C, detektor FID: 1) metanol, etanol, propan-2-ol, 2) glikol etylenowy, 3) DEG



Rys. 2. Chromatogram metanolowego roztworu płynu hamulcowego zawierającego 2,2'-oksydianol (DEG). Kolumna Stabilwax, temperatura kolumny 200 °C, detektor FID

Ustalenie warunków pobierania próbek powietrza

Badania stopnia odzysku 2,2'-oksydianolu (DEG) przeprowadzono, stosując filtry z włókna

szklanego ($n = 5$) i polipropylenowe ($n = 5$), na które nanoszono po 50 µl roztworu 2,2'-oksydianolu w metanolu o stężeniu 144 mg/ml, a po wyschnięciu filtrów, ekstrahowano 2,2'-oksy-

dietanol metanolem (5 ml). Tak uzyskane roztwory oznaczano chromatograficznie. Wykonano również oznaczanie 2,2'-oksydietanolu w roztworach porównawczych, otrzymanych przez wprowadzenie 50 µl roztworu 2,2'-oksydietanolu w metanolu o stężeniu 144 mg/ml do 5 ml rozpuszczalnika. Średnia wartość współczynnika odzysku wynosiła 0,99 dla obu rodzajów filtrów.

Sprawdzono także wydajność odzysku dla filtrów polipropylenowych i z włókna szklanego, umieszczonych w próbniku do pobierania

frakcji wdychalnej. W tym celu na filtry naniesiono po 50 µl roztworu 2,2'-oksydietanolu w metanolu o stężeniu 720 mg/ml, które po wysuszeniu umieszczono w próbnikach do pobierania frakcji wdychalnej. Następnie przepuszczono 720 l powietrza ze strumieniem objętości 2 l/min. Średnia wartość współczynnika odzysku wynosiła odpowiednio: dla filtrów polipropylenowych – 0,99, natomiast dla filtrów z włókna szklanego – 0,84. Szczegółowe wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.
Badania wydajności odzysku 2,2'-oksydietanolu (DFG) z filtrów. Kolumna Stabilwax, detektor FID

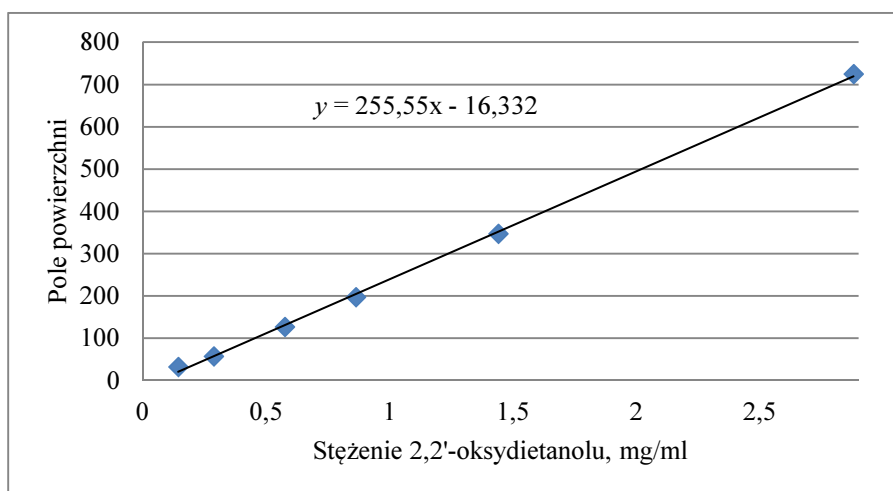
Średnia powierzchnia pików z roztworów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku	Średnia powierzchnia pików z roztworów po ekstrakcji	Średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych	Współczynnik odzysku	Średni współczynnik odzysku
2,2'-oksydietanol (36 mg) – filtr polipropylenowy				2,2'-oksydietanol (36 mg) – filtr z włókna szklanego			
1762,7	1772	0,99	0,99	1467,5	1772	0,83	0,84
1755,1		0,99		1458,8		0,82	
1762,1		0,99		1488,0		0,84	
1731,3		0,98		1497,6		0,85	
1748,2		0,99		1503,2		0,85	
1714,3		0,97		1513,9		0,85	
Średnia powierzchnia pików			1745,62	Średnia powierzchnia pików			1488,17
Odchylenie standardowe, <i>S</i>			19,21	Odchylenie standardowe, <i>S</i>			21,29
Współczynnik zmienności, <i>v</i> , %			1,10	Współczynnik zmienności, <i>v</i> , %			1,43

Na podstawie uzyskanych danych (tab. 1.) stwierdzono, że filtr polipropylenowy lepiej zatrzymuje 2,2'-oksydietanol z powietrza niż filtr z włókna szklanego.

Kalibracja i precyzja

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano z roztworów uzyskanych po naniesieniu na filtry kolejno: 5; 10; 20; 30; 50 i 100 µl roztworu wzorcowego 2,2'-oksydietanolu w metanolu o stężeniu 144 mg/ml, które po wysuszeniu i po przepuszczeniu 720 l powietrza ekstrahowano za pomocą

5 ml metanolu. Zakres stężeń tak uzyskanych roztworów wynosił $0,144 \div 2,88$ mg/ml. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 3. Współczynnik nachylenia „*b*” krzywej kalibracji o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody wynosi 255,55. Współczynnik korelacji *r* wynosi 0,9996.



Rys. 3. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia 2,2'-oksydietanolu (DEG) w roztworach uzyskanych po odzysku analitu z filtrów. Kolumna Stabilwax, temperatura kolumny 200 °C, detektor FID

Ocenę precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano przez naniesienie na filtry polipropylenowe (8 sztuk) po: 5; 50 i 100 µl roztworu podstawowego 2,2'-oksydietanolu w metanolu o stężeniu 144 mg/ml. Roztwory (trzy serie) uzyskane po ekstrakcji filtrów metanolem (5 ml) oznaczano chromatograficznie. Dla każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia wyniosły odpowiednio: 1,71; 1,41 i 1,66%.

Badanie trwałości próbek

Trwałość pobranych próbek powietrza badano po jednym dniu oraz po: trzech, siedmiu i dziesięciu dniach przechowywania w ekcykatorze i zamrażalniku chłodziarki. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Wyniki badania trwałości próbek powietrza zawierających 7,2 mg 2,2'-oksydietanolu (DEG). Kolumna Stabilwax, temperatura kolumny 200 °C, detektor FID

Numer filtra	Miejsce przechowywania	Czas przechowywania, dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Zmiana powierzchni pików po przechowywaniu filtrów, %
1 2	ekcykator	1	264,70 284,80	274,75	14,2	0,00
1 2	ekcykator	3	208,50 187,70	198,10	14,7	0,77
1 2	zamrażalnik chłodziarki	3	282,15 282,35	282,25	0,1	-0,08
1 2	ekcykator	7	163,30 135,50	149,40	19,7	1,25
1 2	zamrażalnik chłodziarki	7	284,90 282,40	283,65	1,8	-0,09
1 2	zamrażalnik chłodziarki	10	284,70 284,50	284,60	0,1	-0,10

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość co najmniej 10 dni. Natomiast próbki przechowywane w ekcykatorze są nietrwałe.

Walidacja metody

Parametry walidacyjne wyznaczano zgodnie z dobrą praktyką laboratoryjną i wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Granice wykrywalności oraz granice oznaczalności wyznaczono na podstawie wyników analizy dziesięciu niezależnych pomiarów powierzchni piku o czasie retencji 2,2'-oksydianolu (DEG) dla trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób. Uzyskane dane walidacyjne przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.
Dane walidacyjne metody oznaczania 2,2'-oksydianolu (DEG)

Walidowane parametry	Wartość
Zakres pomiarowy	1 ÷ 20 mg/m ³
Ilość pobranego powietrza	720 l
Zakres krzywej wzorcowej	0,144 ÷ 2,88 mg/ml
Granica wykrywalności	0,5 µg/ml
Granica oznaczalności	1,5 µg/ml
Całkowita precyzja badania	5,25%
Względna niepewność całkowita	11,5%

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono metodę oznaczania frakcji wdychalnej 2,2'-oksydianolu (DEG) w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na: zatrzymaniu zawartego w powietrzu aerozolu 2,2'-oksydianolu na filtrze polipropylenowym (umieszczonym w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej), ekstrakcji metanolem i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. W badaniach stosowano kolumnę kapilarną Stabilwax o długości 60 m, która umożliwia rozdzielenie 2,2'-oksydianolu od: metanolu, etanolu, propan-2-olu, glikolu etylenowego – substancji, które mogą

współwystępować w środowisku pracy. Proces odzysku został uwzględniony w krzywej kalibracji. Taki sposób prowadzenia badań powoduje skrócenie czasu analizy.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie 2,2'-oksydianolu w powietrzu środowiska pracy w zakresie stężeń 1 ÷ 20 mg/m³, tj. od 1/10 do 2 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Metoda może być wykorzystana przez laboratoria badań środowiska pracy do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, a także oceny narażenia zawodowego na 2,2'-oksydianol.

PIŚMIENNICTWO

- Bingham E., Cohrssen B., Powell C.H.* (2001) *Patty's toxicology*. John Wiley & Sons. New York, N.Y. Volumes 1–9, 5th, p. V7-13.
- Chem Poland (2016) Produkty. Glikol dietylenowy (DEG). Warszawa, Chem Poland Sp. z o.o. [dostęp: 2016-04-15, <http://chempoland.com/glikol-dietylenowy-deg/>].
- CHEMPYŁ (2016) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.
- GESTIS (2016) Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany.
- Orlen (2016) Produkty petrochemiczne. Glikol dietylenowy. Płock, PKN Orlen [dostęp: 2016-04-15, <http://www.orlen.pl/PL/DlaBiznesu/ProduktyPetrochemiczne/Petrochemikalia/Strony/GlikolDietylenowy.aspx>].
- Pendergrass S.M.* (1996) Glycols. Method No 5523. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition. Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health.
- PN-EN 482+A1:2016-01 Narazenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
- Politowicz M.* (1997) Glikol dietylenowy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 17, 51–54.
- Rolecki R.* (2000) 2,2'-Oksydietanol. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 1(23), 163–177.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06.2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817 ze zm.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady 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 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA 2,2'-OKSYDIETANOLU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 2,2'-oksydietanolu (nr CAS: 111-46-6) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 2,2'-oksydietanolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 1 mg/m³.

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: zatrzymaniu obecnego w powietrzu aerozolu 2,2'-oksydietanolu na filtrze polipropylenowym (umieszczonym w próbniku do pobierania frakcji wdychalnej), ekstrakcji 2,2'-oksydietanolu z filtra metanolem oraz analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Dokładność ważenia

O ile nie zaznaczono inaczej, substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,000 2 g.

4.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym. Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji w uprawnionych instytucjach.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. 2,2'-Oksydietanol

5.2. Metanol o czystości do HPLC

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy 2,2'-oksydietanolu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1,3 ml (około 1,44 g) 2,2'-oksydietanolu wg punktu 5.1., kolbę uzupełnić do kreski metanolem i dokładnie wymieszać. Stężenie 2,2'-oksydietanolu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 144 mg/ml.

Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

5.4. Filtry polipropylenowe o średnicy 25 mm

5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz niżej wymieniony:

6.1. Chromatograf gazowy

Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz z dozownikiem umożliwiającym dzielenie próbeki.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca rozdział 2,2'-oksydietanolu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumna kapilarna Stabilwax o długości 60 m, o średnicy 0,32 mm i o grubości filmu 0,5 μm .

6.3. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.4. Próbnik

Próbnik do pobierania frakcji wdychalnej aerozolu.

6.5. Kolby

Kolby stożkowe Erlenmeyera o pojemności 25 ml (wyposażone w korki).

6.6. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 5 μl ÷ 5 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiem zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek powietrza przez filtr wg punktu 5.4., umieszczony w próbniku wg punktu 6.4., przepuścić 720 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

Pobrane próbki, przechowywane w zamrażalniku chłodziarki, zachowują trwałość co najmniej dziesięć dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 2,2'-oksydietanolu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2., oznaczenie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny 200 °C

- temperatura dozowania 250 °C
- temperatura detektora 250 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- stosunek dzielenia próbki 20: 1
- dozowanie próbki 1 μl .

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Na sześć filtrów wg punktu 5.4., umieszczonych w kolbach wg punktu 6.5., kolejno nanieść roztwór wzorcowy podstawowy 2,2'-oksydietanolu wg punktu 5.3. w ilości: 5; 10; 20; 30; 50 i 100 μl . Filtry pozostawić do wyschnięcia. Następnie dodać po 5 ml metanolu, kolbę zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas jej zawartością. Zawartość 2,2'-oksydietanolu w 1 ml tak uzyskanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,144; 0,288; 0,576; 0,864; 1,44 i 2,88 mg. Do chromatografu wprowadzić dwukrotnie po 1 μl każdego z przygotowanych roztworów. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie 2,2'-oksydietanolu w przygotowanych roztworach, w miligramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza, filtr umieścić w kolbie wg punktu 6.5., dodać 5 ml metanolu, kolbę zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas jej zawartością. Następnie

pobrać 1 µl roztworu z nad filtra i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2,2'-oksydianolu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie 2,2'-oksydianolu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2,2'-oksydianolu (X) we frakcji wdychalnej badanego powietrza obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{5 \cdot c}{V} \cdot 1000,$$

w którym:

- c – stężenie 2,2'-oksydianolu w roztworze z nad filtra odczytane z krzywej wzorcowej, w miligramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez próbnik, w litrach,
- 5 – objętość metanolu stosowanego do ekstrakcji filtra, w mililitrach.