

Nitroetan

- metoda oznaczania

inż. AGNIESZKA WOŹNICA
dr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

CH₃CH₂NO₂

Numer CAS: 79-24-3

Słowa kluczowe: nitroetan metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: nitroethan, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Streszczenie

Metoda polega na pobieraniu zawartego w powietrzu nitroetanu na węgiel aktywny, desorpcji octanem etylu i analizie chromatograficznej

otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 7,5 mg/m³.

Summary

A worker's exposure to airborne nitroethane is determined by using an active charcoal tube (100/50 mg sections). Samples are collected at a maximum flow rate of 5 L/h until a maximum collection volume of 10 L is reached. After sampling the active charcoal tube is desorbed in ethyl

acetate. Analysis is conducted with gas chromatography using a flame ionisation detector (GC-FID).

The working range is 7.5 to 150 mg/m³ for a 10-L air sample.

UWAGI WSTĘPNE

Nitroetan jest bezbarwną oleistą cieczą o charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu. Nitroetan rozpuszcza się w większości roz-

puszczalników organicznych, natomiast źle rozpuszcza się w wodzie. Jest palny. W postaci ciekłej i w podwyższonej temperaturze może

rozkładać się wybuchowo oraz powodować gwałtowne reakcje z łatwo utleniającymi się i organicznymi substancjami. Nitroetan z powodu swoich właściwości fizycznych i chemicznych znalazł zastosowanie głównie jako rozpuszczalnik, zwłaszcza takich produktów o dużym ciężarze cząsteczkowym, jak: barwniki, oleje, tłuszcze, woski i żywice. Z powodu bardzo dobrej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych wchodzi w skład rozpuszczalników mieszanych, a także w skład układów katalitycznych, głównie z powodu zdolności rozpuszczania chlorku glinu. Jest też składnikiem paliw napędzających (m.in. rakietowych) oraz jest używany jako surowiec w syntezach wielu związków chemicznych.

Nitroetan jest związkiem toksycznym, a jego działanie może spowodować uszkodzenie: systemu nerwowego, wątroby i nerek. Związek drażni błony śluzowe nosa i wykazuje słabe działanie narkotyczne.

Ze względu na zagrożenia dla zdrowia nitroetan został sklasyfikowany jako substancja łatwopalna (kat. 3.). Działa szkodliwie po połknięciu – toksyczność ostra kategoria 4. (H302) i w następstwie wdychania – toksyczność ostra kategoria 4. (H332).

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) nitroetanu podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. wynosi 75 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości nitroetanu (nr CAS: 79-24-3), w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie nitroetanu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $7,5 \text{ mg/m}^3$.

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 nitroetanu na węglu aktywnym, desorpcji octanem etylu i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

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

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

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

4.1. Nitroetan

4.2. Octan etylu

4.3. Roztwór wzorcowy podstawowy nitroetanu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 50 ml odmierzyć $72 \mu\text{l}$ (około 75 mg) nitroetanu wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski octanem etylu wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi $1,5 \text{ mg/ml}$. Obliczyć dokładną zawartość nitroetanu w 1 ml roztworu.

Roztwór przechowywany w chłodziarce jest trwały przez co najmniej pięć dni.

4.4. Roztwory wzorcowe robocze nitroetanu Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,5; 0,6; 1,2; 2; 5 i 10 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.3., uzupełnić do kreski octanem etylu wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość nitroetanu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio w miligramach: 0,075; 0,9; 0,18; 0,3; 0,75 i 1,5.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej pięć dni.

4.5. Gazy sprężone do chromatografu Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do chromatografu.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

5.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdzielenie nitroetanu od octanu etylu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną HP-20M o długości 50 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,3 µm.

5.3. Strzykawki do cieczy

Stosować strzykawki do cieczy o pojemności 5 ÷ 1000 µl.

5.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami wyposażonymi w zawory i uszczelki silikonowe, co umożliwia pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

5.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

5.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu gotowe rurki szklane wypełnione dwiema warstwami węgla aktywnego (100 i 50 mg) rozdzielonymi i ogra-

niczonymi włóknem szklanym. Każdą używaną partię rurek zawierających węgiel aktywny należy zbadać zgodnie z punktem 10., ustalając współczynnik desorpcji dla nitroetanu.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 5.6. przepuścić do 10 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 5 l/h. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki zachowują trwałość przez pięć dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział nitroetanu od octanu etylu oraz innych substancji jednocześnie występujących w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 5.2. przykładowe warunki wykonania oznaczania są następujące:

- temperatura dozownika 150 °C
- temperatura kolumny 80 °C
- temperatura detektora 180 °C
- strumień objętości helu przez kolumnę 1,5 ml/min
- strumień objętości wodoru 45 ml/min
- strumień objętości powietrza 400 ml/min
- dzielnik próbki 5: 1.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć strzykawką wg punktu 5.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 4.4. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia strzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wyni-

kami oznaczać a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość nitroetanu w 1 ml roztworów wzorcowych w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml octanu etylu wg punktu 4.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając ich zawartością co pewien czas. Następnie pobrać po 1 μ l roztworu znad dłuższej warstwy sorbenta i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików nitroetanu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie nitroetanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbenta. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbenta nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 5.4. przesypać dłuższą (100 mg) warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej wg punktu 5.6. Następnie dodać po 1 μ l nitroetanu wg punktu 4.1. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego

dnia. Następnie dodać strzykawką wg punktu 5.3. po 1 ml octanu etylu wg punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml octanu etylu wg punktu 4.2. po 1 μ l nitroetanu wg punktu 4.1. Oznaczanie badanej substancji wykonać według punktu 9.

Współczynnik desorpcji dla nitroetanu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików nitroetanu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji nitroetanu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia pików nitroetanu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla nitroetanu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii węgla.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie nitroetanu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000$$

w którym:

m_1 – masa nitroetanu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbenta odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa nitroetanu w roztworze znad krótszej warstwy sorbenta odczytana z krzywej

wzorcowej, w miligramach,
 V – objętość przepuszczonego powietrza
 przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji
 wyznaczonego zgodnie z punktem 10.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett–Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett–Packard i programem ChemiStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną HP-20M o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm oraz grubości filmu 0,3 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,075 ÷ 1,5 mg/ml
 (7,5 ÷ 150 mg/m³
 dla próbki powietrza 10 l)

- granica wykrywalności, LOD 0,035 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności, LOQ 0,1 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji, R 1
- całkowita precyzja badania, V_c 5,57%
- względna niepewność całkowita 12,05%
- niepewność rozszerzona 24,1%.