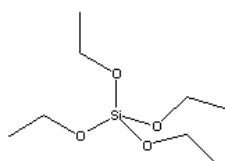


mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Ortokrzemian tetraetylu

– metoda oznaczania

Numer CAS: 78-10-4



Słowa kluczowe: ortokrzemian tetraetylu, metoda oznaczania, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: tetraethyl silicate, determination method, workplace air, gas chromatographic method.

Metoda polega na adsorpcji par ortokrzemianu tetraetylu na żywicy XAD-2, desorpcji acetonitrylem i analizie techniką chromatografii gazowej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 7,82 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Ortokrzemian tetraetylu jest bezbarwną cieczą o słabo wyczuwalnym zapachu. Pary tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem, są one cięższe od powietrza i mogą gromadzić się przy powierzchni ziemi oraz w dolnych częściach pomieszczeń. Zgodnie z klasyfikacją w załączniku do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU 2005 nr 201, poz. 1674), ta łatwo palna substancja wykazuje działanie szkodliwe (Xn) i drażniące (Xi), może także działać szkodliwie przez drogi oddechowe (R 20) oraz drażniąco na oczy i drogi oddechowe (R 36/37).

Przemysłowa metoda otrzymywania ortokrzemianu tetraetylu polega na reakcji tetrachlorku krzemu z alkoholem etylowym w obecności substancji neutralizującej. Narażenie zawodowe na ortokrzemian tetraetylu może występować w różnych gałęziach przemysłu, np.: w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, przy produkcji farb i lakierów. Związek jest stosowany jako preparat utwardzający (wzmacniający) kamień naturalny, terakotę, stiuk, freski i glinę oraz jako rozpuszczalnik do zaprawy murarskiej i cementu, a także jest wykorzystywany przy produkcji cegieł.

W Polsce obowiązująca wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla ortokrzemianu tetraetylu wynosi 80 mg/m³ (DzU 2007, nr 161, poz. 1142). Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN nie znalazła podstaw do przyjęcia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) i dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) dla tego związku.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości ortokrzemianu tetraetylu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną.

Najmniejsze stężenie ortokrzemianu tetraetylu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 7,82 mg/m³.

2. Norma powołana

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 ortokrzemianu tetraetylu na żywicy XAD-2, desorpcji acetonitrylem i analizie otrzymanego roztworu techniką chromatografii gazowej.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki 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 niebezpiecznymi

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

Stosować ortokrzemianu tetraetylu według punktu 4.1.

5.2. Acetonitryl

Stosować acetonitryl według punktu 4.1.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 25 ml należy odmierzyć 0,75 ml (około 700 mg) ortokrzemianu tetraetylu według punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski acetonitrylem według punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładną zawartość ortokrzemianu tetraetylu w 1 ml roztworu. Stężenie ortokrzemianu tetraetylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 28 mg/ml.

Roztwór przechowywany w szczelnie zamkniętej kolbie w chłodziarce jest trwały przez 7 dni.

5.4. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 25; 50; 150; 250; 340 i 500 μ l roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.3., następnie uzupełnić do kreski acetonitrylem według punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć zawartość ortokrzemianu tetraetylu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach w chłodziarce są trwałe przez 7 dni.

5.5. Roztwór do wyznaczenia współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć około 1,9 ml (około 1,75 g) ortokrzemianu tetraetylu według punktu 5.1., kolbę zważyć ponownie, uzupełnić do kreski acetonitrylem według punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Obliczyć dokładnie zawartość tego związku w 1 ml roztworu. Stężenie ortokrzemianu tetraetylu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 175 mg/ml.

Roztwór przechowywany w szczelnie zamkniętej kolbie w chłodziarce jest trwały przez 7 dni.

5.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione dwiema warstwami (100 i 50 mg) żywicy XAD-2, które są rozdzielone i ograniczone watą szklaną. Stosowane rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji dla ortokrzemianu tetraetylu według punktu 11.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID oraz elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział ortokrzemianu tetraetylu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kapilarną kolumnę chromatograficzną usieciowaną poli(5%-difenyl-95%-dimetylosiloksanem) o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 μ m.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 100; 500 i 1000 μ l.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami oraz uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobranie roztworu bez ich otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości według punktu 7.

6.6. Kolby pomiarowe

Stosować kolby szklane o pojemności 10 i 25 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z metodą zawartą w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą według punktu 5.6. należy przepuścić do 9 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 3 l/h. Pobrane próbki przechowywane w zamrażalniku chłodziarki są trwałe przez 7 dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział ortokrzemianu tetraetylu od substancji jednocześnie współwystępujących w powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach według punktu 6.2., przykładowe warunki oznaczania są następujące:

– temperatura kolumny	100 °C
– temperatura dozownika	220 °C
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości gazu nośnego (hel)	1,3 ml/min
– strumień objętości wodoru	40 ml/min
– strumień objętości powietrza	400 ml/min
– dzielnik próbki	20: 1
– objętość wstrzykiwanej próbki	1 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.4. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość ortokrzemianu tetraetylu w miligramach w 1 ml roztworów wzorcowych, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie dłuższą warstwę żywicy XAD-2 i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną z rurki według punktu 5.6. do naczynek według punktu 6.4. Należy podkreślić, że ziarna żywicy XAD-2 bardzo łatwo się elektryzują, co utrudnia ich wysypanie z rurek pochłaniających. Żywicę należy wysypywać ostrożnie, a w razie potrzeby pozostałe na ściankach rurki ziarna w części warstwy dłuższej trzeba wypchnąć (po wysypaniu warstwy krótszej), przesuwając watkę szklaną rozdzielającą obie warstwy żywicy.

Następnie do naczynek dodać po 1 ml acetonitrylu według punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając energicznie ich zawartość co pewien czas. W warunkach określonych według punktu 8. należy wykonać oznaczenie chromatograficzne roztworu znad dłuższej warstwy rurki według punktu 5.6. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar, wprowadzając do chromatografu po 1 µl roztworów. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików ortokrzemianu tetraetylu według wskazań integratora i obliczyć śred-

nią 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 ortokrzemianu tetraetylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy XAD-2. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie żywicy XAD-2 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 6.4. dodać po 100 mg żywicy XAD-2, tj. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej według punktu 5.6. Następnie dodać po 5 μ l roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji według punktu 5.5. mikrostrzykawką o pojemności 10 μ l według punktu 6.3. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko żywicę. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia w chłodziarce. Następnie dodać po 1 ml acetonitrylu według punktu 5.2. Przed wykonaniem oznaczenia chromatograficznego należy w ciągu 30 min wstrząsać zawartość naczynek co pewien czas.

Jednocześnie należy wykonać oznaczanie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml acetonitrylu według punktu 5.2. po 5 μ l roztworu do wyznaczania współczynnika desorpcji według punktu 5.5. mikrostrzykawką o pojemności 10 μ l według punktu 6.3. Oznaczanie badanej substancji wykonać według punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla ortokrzemianu tetraetylu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

–

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

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku ortokrzemianu tetraetylu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji ortokrzemianu tetraetylu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku ortokrzemianu tetraetylu na chromatogramach roztworów porównawczych.

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

Współczynnik desorpcji wyznaczyć dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia ortokrzemianu tetraetylu (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 ortokrzemianu tetraetylu w roztworze znad dłuższej warstwy żywicy XAD-2 odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
 m_2 – masa ortokrzemianu tetraetylu w roztworze znad krótszej warstwy żywicy XAD-2 odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,
 V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w metrach sześciennych,
 \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona według punktu 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy HP 6890 firmy Hewlett Packard z detektorem FID z kolumną kapilarną o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm z poli(5%-difenyl-95% dimetylosiloksanem) i o grubości filmu 0,25 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,0704 ÷ 1,4084 mg/ml (7,82 ÷ 156,4 mg/m³ dla próbki powietrza 9 l)
- granica wykrywalności, *LOD* 0,3 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczalności, *LOQ* 0,9 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji, *R* 0,9998
- całkowita precyzja badania, V_c 5,03%
- względna niepewność całkowita 14,53%
- niepewność rozszerzona 29,06%.

JOANNA KOWALSKA

Tetraethyl silicate - determination method

Abstract

This determination method is based on the adsorption of tetraethyl silicate vapours on XAD-2 resin (100/50 mg sections), desorption with acetonitrile and gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) analysis of the resulting solution.

The determination limit of this method is 7.82 mg/m³.