

Cykloheksanol

- metoda oznaczania

dr MAŁGORZATA KUCHARSKA

dr WIKTOR WESOŁOWSKI

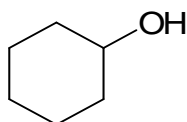
dr JAN GROMIEC

Instytut Medycyny Pracy

im. prof. dr. med. Jerzego Nofera

91-348 Łódź

ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8



Numer CAS: 108-93-0

Słowa kluczowe: cykloheksanol, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.

Keywords: cyclohexanol, air analysis, workplace, gas chromatography.

Streszczenie

Metodę stosuje się do oznaczania par cykloheksanolu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Metoda polega na adsorpcji par cykloheksanolu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną 5-procen-

towego izopropanolu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 1 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 10 l).

Summary

The method is based on the adsorption of cyclohexanol on charcoal, desorption with 5% solution of isopropanol in carbon disulfide and gas chro-

matographic (GC-MSD) analysis of the resulting solution.

The determination limit of the method is 1 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Cykloheksanol (1-cykloheksanol; alkohol cykloheksylowy; hydroksycykloheksan) jest bezbarwną, higroskopijną substancją o zapachu podobnym do kamfory, która jest otrzymywana w reakcji utlenienia cykloheksanu lub kata-

lytycznego uwodornienia fenolu. Proces utleniania cykloheksanu prowadzi do powstawania produktu znanego pod nazwą olej K-A, który jest mieszaniną ketonu i alkoholu – cykloheksanonu i cykloheksanolu. Cykloheksanol jest

stosowany jako rozpuszczalnik i półprodukt w przemyśle: organicznym, farmaceutycznym, farb, lakierów oraz barwników. Używa się go także do: produkcji mydeł i środków piorących, wyrobu celuloidów i środków do odtłuszczania skór. W produkcji cykloheksanolu 95% jest wykorzystywane do otrzymywania kwasu adypinowego służącego do produkcji nylonu.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne cykloheksanolu:

– wzór sumaryczny	C ₆ H ₁₂ O
– masa cząsteczkowa	100,16
– temperatura wrzenia	161,0 °C
– temperatura topnienia	25,4 °C (23 ÷ 25 °C)
– temperatura zapłonu	68 °C
– temperatura samozapłonu	300 °C
– gęstość względna	0,96 g/cm ³
– gęstość względna par	6,5 (powietrze = 1)
– prężność par	1,3 hPa (w temp. 20 °C)
– rozpuszczalność w:	
– wodzie	40 g/l (w temp. 20 °C)
– rozpuszczalnikach organicznych	alkoholu etylowym, eterze etylowym, acetonie.

Cykloheksanol, zgodnie z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu

Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 (Dz. Urz. L 353 z dnia 31 grudnia 2008 r., 1, z późn. zm.), jest klasyfikowany jako:

- Acute Tox. 4* – klasa zagrożenia: toksyczność ostra; kategoria 4. (* – minimum klasyfikacji)
- H332 – działa szkodliwie w następstwie wdychania
- Acute Tox. 4* – klasa zagrożenia: toksyczność ostra; kategoria 4. (* – minimum klasyfikacji)
- H302 – działa szkodliwie po połknięciu
- STOT SE 3 – klasa zagrożenia: działanie toksyczne na narządy docelowe – narazenie jednorazowe; kategoria 3.
- H335 – może powodować podrażnienie dróg oddechowych
- Skin Irrit. 2 – klasa zagrożenia: działanie żrące/drażniące na skórę; kategoria 2.
- H315 – działa drażniąco na skórę.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) cykloheksanolu w powietrzu środowiska pracy wynosi 10 mg/m³. Nie zaproponowano wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) cykloheksanolu w powietrzu środowiska pracy.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania stężeń par cykloheksanolu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie cykloheksanolu, jakie można oznaczyć na chromatografie gazowym z

detektorem w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 1 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 cykloheksanolu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną 5-procentowego izopropanolu w disiarczku węgla i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować, o ile nie zaznaczono inaczej, 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 być wykonywane w odzieży ochronnej i w rękawicach gumowych. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, 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.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Cykloheksanol

Stosować według punktu 4.

5.2. Izopropanol

Stosować według punktu 4.

5.3. Disiarczek węgla

Stosować według punktu 4.

5.4. Roztwór do desorpcji

Stosować mieszaninę 5-procentowego izopropanolu wg punktu 5.2. w disiarczku węgla wg punktu 5.3.

5.5. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny.

5.6. Roztwór wzorcowy bazowy cykloheksanolu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, następnie dodać około 10 mg cykloheksanolu

(10 µl wzorca), ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca, a następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. zawartość kolby do kreski. Obliczyć stężenie cykloheksanolu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez siedem dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze cykloheksanolu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do sześciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) wg punktu 5.6. w mikrolitrach: 10,0; 20,0; 50,0; 100; 150 i 200, następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość cykloheksanolu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikrogramach: 10; 20; 50; 100; 150; 200, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $1 \div 20 \text{ mg/m}^3$.

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

5.8. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny o uziarnieniu 0,5 ÷ 1 mm (np. firmy MERCK). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających suszyć węgiel przez 3 h w suszarce o temperaturze 160 °C. Dla każdej partii sorbentu należy każdorazowo wyznaczyć współczynnik desorpcji według punktu 12.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy z detektorem MSD

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

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział cykloheksanolu od: cykloheksanonu, izopropanolu, disiarczku węgla oraz większości innych rozpuszczalników występujących jednocześnie w powietrzu, np. polarną kolumnę o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,5 μm .

6.4. Mikrostrzykawki

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

6.5. 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 sorbentu wg punktu 5.8. i 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości do 10 l/h lub pompy indywidualne.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane, o długości około 60 mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, z przewężeniem na jednym końcu, zamykane kapturkami z tworzywa sztucznego, np. polietylenu lub polichlorku winylu.

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 5.8. i umieścić na nim przegródkę, a następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się stosowanie dostępnych w handlu gotowych rurek pochłaniających.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-

-04008-07. 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. Przechowywane w chłodziarce pobrane próbki zachowują trwałość przez siedem dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się, stosując następujące parametry pracy chromatografu:

a) parametry pracy kolumny INNOWAX:

- temperatura programowana:
 - czas izotermi początkowej 3 min
 - temperatura izotermi początkowej 45 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 180 °C
 - czas izotermi końcowej 10,25 min
 - całkowity czas analizy 20 min
- ciśnienie:

- regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu 25 cm/s,

b) parametry dozownika typu *split/splitless*:

- objętość dozowanej próby 1 μl
- temperatura 200 °C
- podział próbki (*split*) 20: 1
- pojemność dozownika 900 μl ,

c) parametry detektora MSD:

- temperatura linii transferowej 250 °C
- temperatura źródła jonów 230 °C
- temperatura filtra kwadropolowego 150 °C
- rodzaj jonizacji EI
- rejestrowane jony dodatnie
- tryb pracy scan

- rejestrowane masy: 20 ÷ 200 Da
- napięcie powielacza jonów w trybie *autotune*,
- d) parametry detektora FID:
 - temperatura detektora 250 °C
 - strumień objętości gazu uzupełniającego (azot) 40 ml/min
 - strumień objętości wodoru 30 ml/min
 - strumień objętości powietrza 250 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Mikrostrzykawką o pojemności 10 µl lub automatycznym dozownikiem wprowadzić do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.7.

Wykonać co najmniej dwukrotne oznaczenie danego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną 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 cykloheksanolu 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 punktu 8. przesypać oddzielnie każdą warstwę sorbentu z rurki pochłaniającej wg punktu 7. do naczynek wg punktu 6.5. 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 5.4. 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 z nad 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 i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami pomiarów a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% tej wartości. Zawartość cykloheksanolu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczanie ich zawartości w roztworze z nad krótszej warstwy sorbentu.

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

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać po 100 mg sorbentu wg punktu 5.8. i następnie dodać mikrostrzykawką po 100 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.6. Zawarta w tej objętości ilość cykloheksanolu 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 po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. i tak postępować, jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Przygotować także próbkę kontrolną zawierającą 100 mg sorbentu i 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. Jednocześnie wykonać oznaczenie co najmniej trzech roztworów porównawczych przygotowanych przez wprowadzenie 100 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.6. do naczynek zawierających po 1 ml roztworu do desorpcji wg punktu 5.4. Współczynnik desorpcji cykloheksanolu (*d*) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia piku cykloheksanolu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji cykloheksanolu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia piku cykloheksanolu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji cykloheksanolu (\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 wyznaczać dla nowej partii sorbentu.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie cykloheksanolu (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 cykloheksanolu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa cykloheksanolu 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.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gąsowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) wyposażony w kolumnę INNOWAX o długości 60 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,5 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica wykrywalności, X_{gw} 1,422 $\mu\text{g/ml}$

– granica oznaczania ilościowego, X_{ozn}	4,738 $\mu\text{g/ml}$
– współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r	0,999
– całkowita precyzja badania, V_c	5,35%
– niepewność całkowita metody	11,19%.