

dr SŁAWOMIR BRZEŹNICKI
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
90-950 Łódź
ul. św. Teresy 8

4-Chlorofenol – metoda oznaczania

Numer CAS: 106-48-9

Słowa kluczowe: 4-chlorofenol, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia cieczowa.

Key words: 4-chlorophenol, air analysis, workplace, liquid chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania 4-chlorofenolu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na ultradźwiękowej ekstrakcji acetonitrylem pochłoniętego na żelu krzemionkowym 4-chlorofenolu i jego ilościowym oznaczeniu w ekstrakcie wysokosprawną chromatografią cieczową.

Oznaczalność metody wynosi 0,025 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne 4-chlorofenolu:

– wzór sumaryczny	C ₆ H ₅ ClO
– ciężar molowy	128,56
– gęstość par (powietrze = 1)	4,43
– temperatura topnienia	42,7 °C
– temperatura wrzenia	220 °C
– prężność par	8,7x10 ⁻² mmHg (w temp. 25 °C); 1,3 hPa (w temp. 49,8 °C)
– lepkość	4,99 cP (w temp. 50 °C)
– współczynnik refrakcji	1,5419 (w temp. 55 °C).

4-Chlorofenol (4-PC, 4-chloro-1-hydroksybenzen, 4-hydroksychlorobenzenu, *p*-chloroenol) jest otrzymywany w wyniku chlorowania fenolu chlorem bądź chlorkiem sulfonylu.

W temperaturze pokojowej 4-chlorofenol występuje w postaci białych lub różowych kryształków (igieł) o zapachu fenolu. Związek ten jest stosowany jako środek dezynfekcyjny lub jako półprodukt w syntezie leków, barwników, środków stosowanych do konserwacji drewna oraz jako selektywny rozpuszczalnik w rafinacji olejów mineralnych. 4-Chlorofenol jest również stosowany powszechnie jako miejscowy środek antyseptyczny w stomatologii.

Zgodnie z przepisami ustawy z dnia 11.01.2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych, w wykazie niebezpiecznych substancji chemicznych (DzU 2002, nr 129, poz.1110) 4-chlorofenol został sklasyfikowany jako substancja szkodliwa (Xn) i niebezpieczna dla środowiska (N) z przypisanymi zwrotami określającymi zagrożenie: „działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu (R20/21/22)”, „działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym (R 51/53)”.

Obowiązujące obecnie w Polsce wartości NDS i NDSCh dla 4-chlorofenolu wynoszą odpowiednio: 1 i 3 mg/m³. W 2004 r. do Zespołu Ekspertów ds. Czynnikiw Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN wpłynęła dokumentacja uzasadniająca przyjęcie zmiany wartości NDS i NDSCh dla tego związku na poziomie 0,5 i 1,5 mg/m³.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania 4-chlorofenolu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Najmniejsze stężenie 4-chlorofenolu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania powietrza i wykonania oznaczania opisanych w normie, wynosi 0,025 mg/m³.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na ultradźwiękowej ekstrakcji acetonitrylem zaadsorbowanego na żelu krzemionkowym 4-chlorofenolu i jego ilościowym oznaczaniu w ekstrakcie za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Jeżeli nie podano inaczej, do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

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. Acetonitryl do HPLC

Stosować wg punktu 4.

5.2. 4-Chlorofenol

Stosować wg punktu 4.

5.3. Kwas octowy do HPLC

Stosować wg punktu 4.

5.4. Metanol do HPLC

Stosować wg punktu 4.

5.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 4-chlorofenolu

Odważyć około 26 mg 4-chlorofenolu i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, a następnie uzupełnić do kreski acetonitrylem.

5.6. Roztwór wzorcowy pośredni 4-chlorofenolu

Do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml odmierzyć taką ilość roztworu podstawowego 4-chlorofenolu, aby po uzupełnieniu do kreski acetonitrylem uzyskać stężenie 1 □ mg/ml.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze 4-chlorofenolu

Do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć odpowiednio, w mililitrach: 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 4,0 i 6,0 roztworu pośredniego 4-chlorofenolu i uzupełnić acetonitrylem do kreski. Stężenia 4-chlorofenolu w tak przygotowanych roztworach wynoszą: 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4 i 0,6 mg/ml. Tak przygotowane roztwory są trwałe przez 30 dni, jeśli są przechowywane w lodówce.

5.8. Woda do HPLC

Stosować wg punktu 4.

5.9. Żel krzemionkowy

Stosować żel krzemionkowy 20/40 mesh lub żel krzemionkowy 35/70 mesh.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym umożliwiającym wykonanie oznaczeń przy długości fali 280 nm.

6.2. Filtry

Stosować filtry PTFE o średnicy porów 0,45 μm.

6.3. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 i 25 ml.

6.4. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną stalową o długości 150 mm i średnicy wewnętrznej 3 mm wypełnioną fazą oktylową (C-8), o średnicy ziaren 5 μm.

6.5. Łaźnia ultradźwiękowa

Stosować łaźnię ultradźwiękową.

6.6. Mikrostrzykawka

Stosować mikrostrzykawki o pojemności 100 ml.

6.7. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka do desorpcji (wiałki) o pojemności 4 ml.

6.8. Pompa

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

6.9. Rurki sorpcyjne

Stosować rurki szklane z dwiema warstwami – 150 i 75 mg żelu krzemionkowego, wg punktu 5.9.

7. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobierania próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. Przez rurki sorpcyjne wg punktu 6.9., przepuścić około 40 l powietrza ze strumieniem objętości 10 l/h. Rurki z pobranymi próbkami powietrza należy przechowywać w lodówce. Pobrane w ten sposób próbki powietrza i przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach są trwałe przez co najmniej 2 miesiące.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać skład fazy ruchomej, aby zapewnić selektywne oznaczanie 4-chlorofenolu w obecności substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej wg punktu 6.4. oznaczanie można wykonać przy zastosowaniu warunków podanych w tabeli.

Tabela 1.

Warunki pracy chromatografu

Faza ruchoma	Kwas octowy 1-procentowy w metanolu (A)	Kwas octowy 1-procentowy roztwór wodny (B)
Program gradientu A:B	0 min – 3: 7;	20 min – 0:10
Strumień objętości	0,4 ml/min	
Temperatura kolumny	30 °C	
Długość fali analitycznej	280 nm (UV-VIS)	
Objętość próbki	10 µl	

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do siedmiu naczynek wg punktu 6.7. wsypać po 150 mg żelu krzemionkowego wg punktu 5.9., a następnie mikrostrzykawką dodać po 100 µl roztworów wzorcowych roboczych 4-chlorofenolu wg punktu 5.7. Żel krzemionkowy wysuszyć w strumieniu azotu. Każdą warstwę żelu krzemionkowego przesypać oddzielnie do naczynek wg punktu 6.7. i dodać do nich po 1 ml acetonitrylu wg punktu 5.1. Naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej wg punktu 6.5. na 30 min. Do ekstraktów dodać po 2 ml wody wg punktu 5.8. i całość przesączyć przez filtry wg punktu 6.2. Zawartości badanej substancji w tak otrzymanych roztworach wynoszą: 1; 2; 4; 10; 20; 40 i 60 µg. Roztwory poddać analizie chromatograficznej wg punktu 8. Sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 4-chlorofenolu w roztworze, a na osi rzędnych – średnią wartość pola powierzchni (wysokości) pików tego związku.

10. Wykonanie oznaczania

Każdą z warstw żelu krzemionkowego z rurek sorpcyjnych umieścić w naczynkach wg punktu 6.7. i dodać do nich po 1 ml acetonitrylu wg punktu 5.1. Naczynka umieścić w łaźni ultradźwiękowej wg punktu 6.5. i ekstrahować przez 30 min. Po tym czasie dodać do

ekstraktów po 2 ml wody wg punktu 5.8. Otrzymane roztwory przesączyć przez filtry wg punktu 6.2., a następnie poddać analizie chromatograficznej w warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Próbki, których wartości pola powierzchni (wysokości) pików przekraczają wartości pola powierzchni (wysokości) pików wzorca o najwyższym stężeniu, należy rozcieńczyć acetonitrylem. Dodatkowe rozcieńczenie uwzględnić w obliczeniach. Zawartość 4-chlorofenolu oznaczona w krótszej warstwie żelu krzemionkowego nie powinna przekraczać 10% zawartości tego związku oznaczonej w dłuższej warstwie, w przeciwnym razie otrzymany wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 4-chlorofenolu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{c}{V},$$

w którym:

- c – zawartość 4-chlorofenolu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza, w metrach sześciennych.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf cieczowy firmy Waters model Breez wyposażony w automatyczny dozownik próbek, detektor spektrofotometryczny i kolumnę analityczną Supelcosil LC-8. Przeprowadzenie analiz przy zastosowaniu warunków podanych w tabeli 1. umożliwia oznaczenie 4-chlorofenolu w obecności takich związków, jak: fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-nitrofenol, 2-chlorofenol, 3-chlorofenol, 4,6-dinitrofenol, 2,4-dimetylofenol, 4-chloro-3-metylofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol i penta-chlorofenol.

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- granica wykrywalności: 0,002 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} : 0,006 $\mu\text{g/ml}$
- zakres pomiarowy: 0,3 ÷ 20 $\mu\text{g/ml}$; 0,025 ÷ 1,5 mg/m^3 dla próbki powietrza 40 l
- współczynnik korelacji

charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,998

- całkowita precyzja badania, V_c : 12,2
- niepewność całkowita metody: 18,7.

SŁAWOMIR BRZEŹNICKI

4-Chlorofenol – determination method

Abstract

Air samples are collected by drawing a known volume of air through sorbent tubes containing two sections of silica gel 20/40 or 35/70 mesh. Samples are extracted for 30 min in an ultrasonic bath with 1 ml of acetonitrile. The obtained extracts are diluted with 2 ml of deionized water and analyzed by high performance liquid chromatography using ultraviolet detection.

The working range of the analytical method is from 0.3 to 20 $\mu\text{g/ml}$ (0.025 – 1.5 mg/m^3 for 40 l air sample).