

Cykloheksanon

- metoda oznaczania

dr MAŁGORZATA KUCHARSKA

dr WIKTOR WESOŁOWSKI

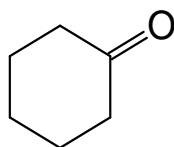
dr JAN GROMIEC

Instytut Medycyny Pracy

im. prof. dr. med. Jerzego Nofera

91-348 Łódź

ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8



Numer CAS: 108-94-1

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

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

Streszczenie

Metodę stosuje się do oznaczania par cykloheksanonu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na adsorpcji par cykloheksanonu na węglu aktywnym, desorpcji mieszaniną 5-procentowego izopropanolu w disiarczku węgla i ana-

lizie chromatograficznej otrzymanego roztworu. Oznaczalność metody wynosi 2 mg/m³ (dla próbki powietrza o objętości 10 l).

Summary

This method is based on the adsorption of cyclohexanone on charcoal, desorption with a 5% solution of isopropanol in carbon disulfide and gas

chromatographic (GC-MSD) analysis of the resulting solution. The determination limit of this method is 2 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Cykloheksanon (keton cykloheksylowy) jest bezbarwną, oleistą cieczą o zapachu przypominającym aceton i pieprz z mięta, która jest otrzymywana w reakcji utleniania cykloheksanu lub uwodornienia fenolu. Około 95% pro-

dukcji cykloheksanonu wykorzystuje się przy wytwarzaniu nylonu. Ponadto jest on wykorzystywany jako rozpuszczalnik: insektycydów, farb do drewna, zmywaczy farb i lakierów, wywabiaczy plam, naturalnych i syntetycznych

żywic i lakierów oraz jako dodatek do: detergentów, odtłuszczaczy metali, a także paliwa lotniczego. Cykloheksanon jest stosowany również jako monomer przy produkcji: żywic cykloheksanonowych, PCV i jego kopolimerów oraz polimerów estru metakrylowego.

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne cykloheksanonu:

– wzór sumaryczny	$C_6H_{10}O$
– masa cząsteczkowa	98,14
– temperatura wrzenia	$155,6 \div 157 \text{ } ^\circ\text{C}$
– temperatura topnienia	$-26 \div -47 \text{ } ^\circ\text{C}$ w zależności od źródła
– lepkość	2,2 cP w temp. $25 \text{ } ^\circ\text{C}$
– gęstość względna	0,948 w temp. $20 \text{ } ^\circ\text{C}$
– gęstość względna par	3,38 (powietrze = 1)
– prężność par	0,53 kPa w temp. $20 \text{ } ^\circ\text{C}$; 0,69 kPa w temp. $25 \text{ } ^\circ\text{C}$
– rozpuszczalność w:	
– wodzie	2,3 g/100 g
– rozpuszczalnikach organicznych	rozpuszcza się we wszystkich proporcjach w

większości takich rozpuszczalników organicznych, jak: metanol, etanol, aceton i benzen.

Cykloheksanon, 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.), zaklasyfikowano jako:

- Flam. Liq. 3 – klasa zagrożenia: substancja ciekła łatwopalna; kategoria 3.
- H226 – łatwopalna ciecz i pary
- Acute Tox. 4* – klasa zagrożenia: toksyczność ostra; kategoria 4. (* – minimum klasyfikacji)
- H332 – działa szkodliwie w następstwie wdychania.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) cykloheksanonu w powietrzu środowiska pracy wynosi 40 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 80 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania stężeń par cykloheksanonu w powietrzu na stanowiskach pracy, z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarno-higienicznych.

Najmniejsze stężenie cykloheksanonu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi na GC-MSD 2 mg/m^3 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 cykloheksanonu 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 odbywać się w rękawicach gumowych i w odzieży ochronnej. 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. Cykloheksanon

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 cykloheksanonu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml należy zważyć, następnie dodać około 10 mg cykloheksanonu (11 μ l 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 cykloheksanonu w roztworze.

Roztwór wzorcowy bazowy (RWB) przechowywany w chłodziarce, w szczelnie zamkniętej kolbie, zachowuje trwałość przez 28 dni.

5.7. Roztwory wzorcowe robocze cykloheksanonu

W celu przygotowania roztworów wzorcowych roboczych do dziewięciu naczynek wg punktu 6.5. odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu wzorcowego bazowego (RWB) wg punktu 5.6. w mikrolitrach: 20,0; 50,0; 100; 150; 200; 250; 400; 500 i 800, następnie uzupełnić roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. do 1 ml, zakapslować lub zakręcić i wymieszać. Zawartość cykloheksanonu w 1 ml tych roztworów wynosi odpowiednio, w mikro-gramach: 20; 50; 100; 150; 200; 250; 400; 500 i 800, co po pobraniu próbki powietrza o objętości 10 l odpowiada stężeniom $2 \div 80$ mg/m³.

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 \div 1 mm (np. firmy MERCK). Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających należy 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 i chromatograf gazowy z: detektorem mas, programem akwizycji danych, sterowaniem parametrami spektrometru i chromatografu oraz bibliotekami wzorcowych widm mas.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

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

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane z igłami do ciecchy, 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., umieścić na nim przegródkę, a następnie wsypać 100 mg sorbentu i ponownie umieścić przegródkę. Natychmiast po napełnieniu rurkę zamknąć zatyczkami. Dopuszcza się także stosowanie rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

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. Przepuścić 10 l badanego powietrza ze stru-

mieniem objętości do 5 l/h, następnie rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez dwadzieścia osiem dni. Zaleca się stosowanie pomp do dozymetrii indywidualnej.

9. Warunki pracy chromatografu

Optymalne warunki analizy uzyskuje się przy następujących parametrach pracy chromatografu:

a) parametry pracy kolumny INNOWAX:

- temperatura programowana:
 - czas izotermy początkowej 3 min
 - temperatura izotermy początkowej 45 °C
 - szybkość przyrostu temperatury 20 °C/min
 - izoterma końcowa 180 °C
 - czas izotermy 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 dla 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 cykloheksanonu 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 oznaczenia

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 nadłuższej 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 cykloheksanonu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej lub wyliczyć. W taki sam sposób wykonać oznaczenie 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 400 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.6. Zawarta w tej objętości ilość cykloheksanonu 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 roztwór do desorpcji wg punktu 5.4., uzupełniając zawartość do 1 ml 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 400 µl roztworu wzorcowego bazowego wg punktu 5.6. do naczynek, uzupełniając ich zawartość roztworem do desorpcji wg punktu 5.4. do 1 ml. Współczynnik desorpcji cykloheksanonu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

P_a – średnia powierzchnia pików cykloheksanonu z chromatogramów roztworu po desorpcji, według wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji cykloheksanonu z chromatogramów roztworu kontrolnego, według wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia pików cykloheksanonu z chromatogramów roztworów porównawczych, według wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji cykloheksanonu (\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 cykloheksanonu (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 cykloheksanonu w roztworze znad dłuższej warstwy sorbentu odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach,

m_2 – masa cykloheksanonu 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 gazowy 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} 0,822 $\mu\text{g/ml}$

- granica oznaczania ilościowego, X_{ozn} 2,740 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r 0,999
- całkowita precyzja badania, V_c 5,27%
- niepewność całkowita metody 11,46%.