

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

2-Etyloheksan-1-ol – metoda oznaczania



Numer CAS: 104-76-7

Słowa kluczowe: 2-etyloheksan-1-ol, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: 2-ethylhexanol, air, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par 2-etyloheksan-1-olu na węglu aktywnym, desorpcji dichlorometanem oraz analizie chromatograficznej (GC-FID) otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 20 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

2-Etyloheksan-1-ol jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu. Na skalę przemysłową związek jest produkowany z butyraldehydu (kondensacja aldolowa). 2-Etyloheksan-1-ol rozpuszcza się w etanolu, acetonie, benzenie, chloroformie, DMSO, eterze i innych rozpuszczalnikach organicznych, a słabo rozpuszcza się w wodzie. Ulega rozkładowi pod wpływem środków silnie utleniających i mocnych kwasów.

2-Etyloheksan-1-ol jest stosowany do produkcji plastyfikatorów i dodatków do olejów oraz jako rozpuszczalnik w przemyśle farb i lakierów, w przemyśle tekstylnym jako czynnik zwilżający, a w przemyśle rafineryjnym jako czynnik poprawiający liczbę cetanową. Ponadto jest używany do: środków powłokotwórczych (metakrylan 2-etyloheksylu i akrylan) w górnictwie oraz jako środek antypienny w produkcji plastyfikatorów (ftalan dwuoktylu), przy produkcji plastyfikowanego polichlorku winylu (PCW) i w procesach przetwórstwa plastyfikowanego PCW.

Ocenia się, ze względu na dość powszechne stosowanie 2-etyloheksan-1-olu, że liczba osób narażonych na działanie tego związku w Polsce może wynosić kilka tysięcy.

2-Etyloheksan-1-ol wchłania się do organizmu przez drogi oddechowe, przewód pokarmowy i skórę. Głównymi objawami szkodliwego działania 2-etyloheksan-1-olu są: zaburzenia czynności ośrodkowego układu nerwowego (ból i zawroty głowy, zaburzenia równowagi i zdolności ruchowej, utrata przytomności) oraz nudności, wymioty, biegunka, kaszel i uczucie duszności.

2-Etyloheksan-1-ol nie jest umieszczony w wykazie substancji niebezpiecznych.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla 2-etyloheksan-1-olu nie zostały w Polsce dotychczas ustalone. Zespół Ekspertów ds. Czynn timerów Chemicznych Międzyresortowej Komisji do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Najwyższych Dopuszczalnych Natężeń Czynn timerów Szkodliwych w Środowisku Pracy zatwierdził dla 2-etyloheksan-1-olu wartość NDS wynoszącą 160 mg/m³ i wartość NDSC_h wynoszącą 320 mg/m³. Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń zostały przyjęte przez Międzyresortową Komisję i zgłoszone do Ministerstwa Gospodarki i Pracy celem zatwierdzenia prawnie obowiązujących wartości.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości 2-etyloheksan-1-olu w powietrzu na stanowiskach pracy.

Najmniejsze stężenie 2-etyloheksan-1-olu, jakie można oznaczyć w opisanych w procedurze warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania, wynosi 20 mg/m³.

2. Norma powołana

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

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 2-etyloheksan-1-olu na węglu aktywnym, desorpcji dichlormetanem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynn timerki 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 odczynn timerki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać uprawnionym instytucjom do utylizacji.

5. Odczynn timerki, roztwory i materiały

5.1. 2-Etyloheksan-1-ol

Stosować wg punktu 4.1.

5.2. Dichlorometan

Stosować wg punktu 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości według instrukcji do aparatu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 25 ml odmierzyć 290 μ l (około 240 mg) 2-etyloheksan-1-olu wg punktu 5.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-etyloheksan-1-olu w tak przygotowanym roztworze wynosi około 9,6 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,25; 0,5; 1 ; 2; 4 i 6 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. i wymieszać. Zawartość 2-etyloheksan-1-olu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi odpowiednio: 0,24; 0,48; 0,96; 1,92; 3,84 i 5,76 mg. Obliczyć dokładną zawartość 2-etyloheksan-1-olu w 1 ml każdego roztworu.

5.6. Roztwór wzorcowy do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml dodać około 3,84 g 2-etyloheksan-1-olu wg punktu 5.1. i kolbę zważyć, uzupełnić do kreski dichlorometanem wg punktu 5.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi około 384 mg/ml. Obliczyć dokładną zawartość tego związku w 1 ml roztworu.

Roztwory przygotowane wg punktów: 5.4., 5.5. i 5.6. przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej siedem dni.

5.7. Węgiel aktywny

Stosować węgiel aktywny do chromatografii o uziarnieniu $0,7 \div 1,0$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających węgiel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze 150 °C. Stosowany węgiel nie powinien zawierać zanieczyszczeń przeszkadzających w oznaczaniu. Każdą nową partię węgla aktywnego należy zbadać wg rozdziału 12., ustalając warunki desorpcji dla oznaczanego związku.

5.8. Włókno szklane

Włókno szklane należy przed użyciem pociąć na kawałki o długości 0,5 cm, a następnie przemyć dwiema porcjami etanolu i pozostawić do wyschnięcia. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz z komorą wstrzykową umożliwiającą dzielenie próbek.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 2-etyloheksan-1-olu od dichlorometanu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z Carbowaxem 20M, o grubości filmu 0,30 μ m.

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 10; 1000 i 2500 μ l.

6.4. Pipety szklane

Stosować pipety do cieczy o pojemności: 5 i 10 ml.

6.5. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 2 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory umożliwiające pobieranie roztworu bez ich otwierania.

6.6. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 8.

6.7. Rurki pochłaniające

Stosować rurki pochłaniające szklane o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości około 70 mm z przewężeniem, przygotowane wg rozdziału 7. i zaopatrzone w zatyczki z kauczuku silikonowego lub polichloroku winylu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurek szklanych wg punktu 6.7. wsypać węgiel aktywny wg punktu 5.7. w taki sposób, aby utworzył dwie warstwy: krótszą zawierającą 50 mg i dłuższą zawierającą 100 mg węgla, rozdzielone i ograniczone od strony wlotu powietrza przegródkami z włókna szklanego wg punktu 5.8. Natychmiast po napełnieniu rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami.

Dopuszcza się stosowanie równoważnych rurek pochłaniających dostępnych w handlu.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą wg punktu 6.7. należy przepuścić 12 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 6 l/h. Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej 6 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział 2-etyloheksan-1-olu od dichlorometanu oraz substancji współwystępujących. W razie stosowania kolumny o parametrach wg punktu 6.2. oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 - temperatura początkowa 60 °C 4 min
 - przyrost temperatury 20 °C/min
 - temperatura końcowa 180 °C
- temperatura dozownika 180 °C
- temperatura detektora 220 °C
- strumień objętości gazu nośnego (hel) 1 ml/min
- strumień objętości wodoru 40 ml/min
- strumień objętości powietrza 450 ml/min
- dzielnik próbki 10 :1.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 6.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.5. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej

wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 2-etyloheksan-1-olu 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.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę węgla aktywnego z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.5. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać po 1 μ l roztworu z nad dłuższej warstwy węgla aktywnego i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg rozdziału 9.

Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2-etyloheksan-1-olu według 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 2-etyloheksan-1-olu w roztworze z nad krótszej warstwy węgla. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie węgla nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W pięciu naczynkach wg punktu 6.5. umieścić węgiel aktywny wg punktu 5.7. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. 100 mg. Następnie dodać po 5 μ l roztworu do desorpcji wg punktu 5.6. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko węgiel aktywny. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 6.3. po 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. 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, które przygotowuje się przez dodanie do 1 ml dichlorometanu wg punktu 5.2. po 5 μ l roztworu do desorpcji wg punktu 5.6. Oznaczanie badanej substancji wykonać wg rozdziału 11.

Współczynnik desorpcji dla 2-etyloheksan-1-olu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

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

w którym:

– P_d – średnia powierzchnia pików 2-etyloheksan-1-olu na chromatogramach roztworów po desorpcji

– P_o – średnia powierzchnia pików o czasie retencji 2-etyloheksan-1-olu na chromatogramach roztworu kontrolnego

– P_p – średnia powierzchnia pików 2-etyloheksan-1-olu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 2-etyloheksan-1-olu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii węgla aktywnego.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2-etyloheksan-1-olu (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 2-etyloheksan-1-olu w roztworze znad dłuższej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- m_2 – masa 2-etyloheksan-1-olu w roztworze znad krótszej warstwy węgla odczytana z krzywej wzorcowej, w miligramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego wg rozdziału 12.

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 z Carbowaxem 20M, o grubości filmu 0,30 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 0,24 ÷ 5,76 mg/ml (20 ÷ 480 mg/m³ dla próbki powietrza 12 l)
- wydajność desorpcji: 100%
- granica wykrywalności: $x_{\text{gw}} = 0,0362 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego: $x_{\text{ozn}} = 0,1205 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji: $R = 0,9995$
- całkowita precyzja badania: $V_c = 5,73\%$
- niepewność całkowita metody: 11,94%.

ANNA JEŻEWSKA

2-Ethylhexanol – determination method

Abstract

The method is based on the adsorption of 2-ethylhexanol vapours on active charcoal, desorption with dichloromethane and a gas chromatographic (GC-FID) analysis of the obtained solution.

The determination limit of the method is 20 mg/m³.